

N° d'ordre : 3247

THESE
présentée
DEVANT L'UNIVERSITE DE RENNES I
pour obtenir
le grade de : DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE RENNES I
Mention : Chimie
PAR

Marie GUIGNARD

Equipe d'accueil : UMR CNRS 6512 Laboratoire Verres et Céramiques, Université Rennes I

Ecole doctorale : Sciences de la matière

Composante universitaire : Structures et propriétés de la matière

**VERRES ET VITROCERAMIQUES INFRAROUGES A BASE DE
CHALCOGENURES POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE DU SECOND ORDRE**

Soutenue le 6 octobre 2005 devant la commission d'Examen

COMPOSITION DU JURY

M ^r Georges CALAS	Professeur, Université Paris VI	<i>Président</i>
M ^{me} Evelyne FARGIN	Professeur, Université Bordeaux I	<i>Rapporteur</i>
M ^{me} Hassina ZEGHLACHE	Professeur, Université Lille I	<i>Rapporteur</i>
M ^r Joseph W. ZWANZIGER	Professeur, Dalhousie University, Halifax	<i>Examineur</i>
M ^r Frédéric SMEKTALA	Professeur, Université Rennes I	<i>Co-directeur</i>
M ^r Xiang-Hua ZHANG	Directeur de recherche CNRS, Université Rennes I	<i>Co-directeur</i>
M ^{me} Virginie NAZABAL	Chargée de recherche CNRS, Université Rennes I	<i>Membre invité</i>

Ce travail de thèse s'est déroulé au Laboratoire Verres et Céramiques de l'Université de Rennes I, dirigé par Jean-Luc Adam. Je tiens à ce titre à le remercier de m'avoir accueillie au sein de son équipe durant ces trois années de thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à Georges Calas, Professeur à l'Université de Paris VI, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude à Evelyne Fargin, Professeur à l'Université de Bordeaux I, et Hassina Zeghlache, Professeur à l'Université de Lille I, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et également pour le profond intérêt qu'elles ont exprimé à l'égard de ces recherches. J'adresse mes sincères remerciements à Joseph W. Zwanziger, Professeur à l'Université de Dalhousie, Halifax (Canada), pour avoir examiné cette thèse. Je remercie Frédéric Smektala, Professeur à l'Université de Rennes I, et Xiang-Hua Zhang, Directeur de recherche CNRS, pour avoir co-dirigé ces travaux pendant ces trois années et pour les précieux conseils scientifiques qu'ils m'ont apportés lors de cette recherche. J'exprime enfin ma plus grande reconnaissance à Virginie Nazabal, Chargée de recherche CNRS, pour avoir grandement contribué à l'avancée de cette thèse. J'espère qu'elle ne doute pas du plaisir que j'ai eu à travailler avec elle tant d'un point de vue scientifique que d'un point de vue humain.

Ce travail a fait l'objet d'une collaboration étroite avec le groupe « Photonique » du laboratoire PhLAM de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. A ce titre j'exprime toute ma gratitude à son directeur, Marc Douay, pour m'avoir permis d'y faire de si nombreux séjours, indispensables à l'avancée de mes recherches. Je tiens à remercier plus particulièrement l'équipe « Poling », Gilbert Martinelli, Yves Quiquempois, Hassina Zeghlache sans oublier Alexandre Kudlinski, pour leur accueil, pour leur aide scientifique et pour le temps qu'ils ont consacré aux simulations numériques de mes résultats expérimentaux.

Mes remerciements vont également à toutes les autres personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer : à Alain Moréac (Laboratoire GMCM, Université de Rennes I) pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences en spectroscopie Raman et également pour sa disponibilité et sa bonne humeur, à Georges Boudebs et Sudir Cherukulappurath (Laboratoire POMA, Université d'Angers) pour leur patience et la clémence qu'ils ont eue à l'égard de mes échantillons optiquement « imparfaits », à Marc Brunel et Marc Vallet (Laboratoire PALMS, Université de Rennes I) pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et le temps qu'ils m'ont consacré lors de la mise au point de l'expérience de cristallisation sous laser, à Soraya Abadou (Laboratoire PALMS, Université de Rennes I) pour m'avoir initiée à la spectroscopie XPS et pour sa gentillesse, à Odile Bohnke (LdOF, Université du Mans) pour le temps qu'elle a consacré aux mesures de conductivité de mes matériaux, à Stanislav Pechev (ICMCB) pour son aide lors de la

caractérisation de mes vitrocéramiques. Merci enfin à François Horréard et François Hillion de m'avoir accueillie au sein de la société CAMECA et de m'avoir accordé la chance d'assister à l'analyse de mes échantillons par NanoSIMS.

Je remercie l'ensemble des membres du Laboratoire Verres et Céramiques, tout particulièrement Thierry Pain et Thierry Jouan pour leur aide technique, leur rapidité d'exécution et leur bonne humeur, Johann Troles pour son aide scientifique dans le domaine infrarouge, mes collègues de bureau anciens ou actuels, Catherine, Laurent et Michel, mes co-équipiers Patrick et Vincent qui ne m'en ont jamais voulu de les avoir fait perdre. Un grand merci enfin à tous les autres doctorants extérieurs au groupe « Verres pour l'optique » : à mon plus fidèle binôme, Julien, et à Céline pour tous les bons moments passés ensemble, à mes collègues moniteurs, Pascal et Nicolas, avec qui j'ai eu plaisir à travailler et discuter.

Mes derniers remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué « à distance » au bon déroulement de ce travail : mes parents, tout d'abord, pour tout ce qu'ils ont fait pour moi pendant toutes ces années d'études. Je les remercie pour leur soutien sans faille et la confiance qu'ils m'ont toujours accordée. Je remercie également ma grande sœur, Julie, pour m'avoir laissé l'immense plaisir d'être « Docteur » la première et pour tout le reste. Je n'oublie pas le reste de ma famille et plus particulièrement mes grands-parents qui ont toujours été tous les quatre attentifs à l'avancée de mes études. Enfin, merci à mes amis qui m'ont toujours soutenue et plus précisément durant ces trois dernières années en essayant de comprendre le sujet de mes recherches : Matthieu, Amandine, Benoite, Julien (merci à eux d'avoir été là le jour J), Lucie, Vincent (merci de m'avoir accueillie si souvent à Lille), Rosalie, Michaël, Aurélien, Violaine, Florent et Martine.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : L'OPTIQUE NON LINEAIRE DANS LES MATERIAUX VITREUX	3
1. Introduction à l'optique non linéaire	3
1.1. <i>Origine de la non linéarité optique</i>	3
1.2. <i>Effets non linéaires du second ordre</i>	5
1.2.1. Mélange paramétrique : cas de l'Oscillateur Paramétrique Optique	5
1.2.2. Effet Pockels	6
1.2.3. Génération de second harmonique	6
1.2.3.1. Introduction à la génération de second harmonique	6
1.2.3.2. Expression de la polarisation non linéaire d'ordre deux	7
1.2.3.3. Expression de l'intensité de l'onde de second harmonique	8
1.2.3.4. Définition de la longueur de cohérence	11
1.2.3.5. Remarque sur les conditions d'accord de phase	12
1.3. <i>Effets non linéaires du troisième ordre</i>	13
2. Contexte de l'étude	15
2.1. <i>Non linéarité d'ordre deux dans les verres</i>	15
2.1.1. Historique de la non linéarité d'ordre deux	15
2.1.2. Techniques de polarisation	16
2.1.2.1. Polarisation thermique	16
2.1.2.2. Polarisation par implantation de charges	20
2.1.2.3. Polarisation optique	21
2.1.2.4. Polarisation UV	22
2.2. <i>Non linéarité d'ordre deux dans les vitrocéramiques</i>	22
2.2.1. Incorporation	22
2.2.2. Cristallisation	22
3. Dispositifs expérimentaux	25
3.1. <i>Spectroscopie Raman</i>	25
3.2. <i>Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)</i>	26
3.3. <i>Technique de couplage de prisme</i>	28
3.4. <i>Génération de second harmonique</i>	28
3.4.1. Technique de polarisation thermique	29

3.4.2.	Expérience des franges de Maker	30
3.4.2.1.	Principe de l'expérience	30
3.4.2.2.	Montage expérimental	30
3.4.3.	Expression de l'intensité de l'onde de second harmonique	31
3.4.3.1.	Introduction de l'angle de propagation interne	31
3.4.3.2.	Calcul de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux effective $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$	31
3.4.3.3.	Introduction d'un facteur de transmission	33
3.4.3.4.	Introduction du profil de $\chi_{333}^{(2)}$ en fonction de z	33
3.5.	<i>Propriétés optiques non linéaires d'ordre trois</i>	34
BIBLIOGRAPHIE		35

CHAPITRE II : LES VERRES DE CHALCOHALOGENURES **38**

PARTIE A : SYSTEME $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ **38**

1. Détermination du domaine vitreux **40**

1.1. Synthèse des matériaux **40**

1.1.1. Détermination du domaine vitreux **40**

1.1.2. Synthèse des verres pour la caractérisation optique **40**

1.2. Domaine vitreux **41**

1.3. Propriétés physico-chimiques **42**

1.3.1. Analyse calorimétrique différentielle **42**

1.3.2. Analyse chimique **44**

1.3.3. Coefficient de dilatation α **45**

1.3.4. Masse volumique ρ **46**

1.4. Propriétés optiques linéaires **47**

1.4.1. Transmission optique dans les domaines visible et proche infrarouge **47**

1.4.2. Transmission optique dans le domaine infrarouge moyen **49**

1.4.3. Mise en évidence de la sensibilité des verres à l'humidité **50**

1.4.4. Indice de réfraction linéaire **51**

1.4.5. Loi de Cauchy **53**

1.4.6. Longueur de cohérence **54**

2. Etude structurale : étude par spectroscopie Raman **56**

2.1. Introduction **56**

2.2. Conditions expérimentales **58**

2.3. Résultats **59**

2.3.1. Verres du système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3$ **59**

2.3.2. Verres du système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ **61**

PARTIE B: PROPRIETES OPTIQUES NON LINEAIRES **65**

1. Propriétés optiques non linéaires du troisième ordre **65**

2. Propriétés optiques non linéaires du deuxième ordre **66**

2.1. <i>Conditions de polarisation</i>	66
2.2. <i>Résultats</i>	68
2.3. <i>Analyse du phénomène</i>	69

BIBLIOGRAPHIE	73
---------------	----

CHAPITRE III : LES VERRES DE SULFURES	75
PARTIE A : SYSTEME Ge-(Ga,Sb)-S	75
1. Synthèse des matériaux	77
1.1. <i>Choix des compositions</i>	77
1.2. <i>Synthèse des verres</i>	78
1.2.1. Produits de départ	78
1.2.2. Montage	78
1.2.3. Traitement thermique	79
1.2.4. Mise en forme des échantillons pour la polarisation thermique	80
1.3. <i>Propriétés physico-chimiques</i>	80
1.3.1. Analyse chimique	80
1.3.1.1. Dosage des éléments	80
1.3.1.2. Dosage des impuretés	81
1.3.2. Analyse thermique	83
1.4. <i>Propriétés optiques linéaires</i>	84
1.4.1. Transmission optique	84
1.4.2. Longueur d'onde de coupure	85
1.4.3. Indice de réfraction linéaire	86
1.4.3.1. Mesures expérimentales	86
1.4.3.2. Loi de Cauchy	87
1.4.3.3. Longueur de cohérence	88
2. Etude structurale par Spectroscopie Raman	90
2.1. <i>Conditions expérimentales</i>	90
2.2. <i>Résultats</i>	90
2.2.1. Normalisation des spectres	90
2.2.1.1. Verre SG	91
2.2.1.2. Verres 2SG-5%Sb et 2SG-10%Sb	91
2.2.1.3. Verre S2G-5%Ga	92
2.2.1.4. Verre 2S2G	94
3. Fibrage des verres 2S2G et 2SG-10%Sb	96
3.1. <i>Généralités</i>	96
3.2. <i>Techniques de fibrage</i>	96

3.2.1.	Synthèse des verres	96
3.2.2.	Principe du fibrage	96
3.2.3.	Paramètres de fibrage	98
3.3.	<i>Mesures des atténuations</i>	99
3.3.1.	Principe des mesures	99
3.3.2.	Verre 2S2G	99
3.3.2.1.	Spectre d'atténuation	99
3.3.2.2.	Atténuation à 1550 nm	101
3.3.3.	Verre 2SG-10%Sb	101
	PARTIE B: PROPRIETES OPTIQUES NON LINEAIRES	103
1.	Propriétés optiques non linéaires d'ordre trois	103
2.	Propriétés optiques non linéaires d'ordre deux	104
2.1.	<i>Verre 2S2G</i>	104
2.1.1.	Résultats préliminaires	104
2.1.2.	Effet de la température	105
2.1.2.1.	Conditions expérimentales	105
2.1.2.2.	Franges de Maker	105
2.1.2.3.	Etat de la surface cathodique	106
2.1.3.	Dynamique du phénomène	108
2.1.3.1.	Problématique	108
2.1.3.2.	Relaxation sous insolation	108
2.1.3.3.	Décroissance naturelle de l'intensité du signal SH	109
2.1.4.	Effet du cyclage sur la polarisation thermique à 230°C	111
2.1.4.1.	Conditions expérimentales	111
2.1.4.2.	Stabilité du signal SH	111
2.1.4.3.	Reproductibilité	112
2.1.5.	Etude de la zone non linéaire	113
2.1.5.1.	Localisation de la zone non linéaire	113
2.1.5.2.	Profil spatial de l'intensité du signal SH	114
2.1.5.3.	Profil spatial de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$	115
2.1.5.4.	Effet du cyclage sur l'épaisseur non linéaire	116
2.1.6.	Interprétation des résultats	117
2.2.	<i>Verre S2G-5%Ga</i>	122
2.2.1.	Résultats préliminaires	122

2.2.2.	Effet de la température	122
2.2.2.1.	Conditions expérimentales	122
2.2.2.2.	Franges de Maker	123
2.2.3.	Dynamique du phénomène	123
2.2.4.	Etude de la zone non linéaire	124
2.2.4.1.	Localisation de la zone non linéaire	124
2.2.4.2.	Epaisseur non linéaire	124
2.2.4.3.	Estimation de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$	124
2.2.5.	Interprétation des résultats	125
2.3.	<i>Verre 2SG-10%Sb</i>	127
2.3.1.	Résultats préliminaires	127
2.3.2.	Effet de la composition chimique de l'échantillon	129
2.3.2.1.	Conditions expérimentales	129
2.3.2.2.	Franges de Maker	129
2.3.3.	Effet de la température	130
2.3.3.1.	Conditions expérimentales	130
2.3.3.2.	Franges de Maker	130
2.3.3.3.	Epaisseur de la couche non linéaire	132
2.3.4.	Effet de la durée de polarisation	133
2.3.4.1.	Conditions expérimentales	133
2.3.4.2.	Franges de Maker	133
2.3.4.3.	Epaisseur de la couche non linéaire	134
2.3.5.	Calcul de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$	136
2.3.5.1.	Profil spatial de l'intensité du signal SH	136
2.3.5.2.	Profil spatial de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$	136
2.3.6.	Dynamique du phénomène	138
2.3.7.	Analyses du phénomène	139
2.3.7.1.	Spectroscopie Raman	139
2.3.7.2.	Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)	139
2.3.8.	Interprétation des résultats	141
2.4.	<i>Verre SG</i>	144
2.4.1.	Résultats préliminaires	144
2.4.2.	Effet de la température	145
2.4.2.1.	Conditions expérimentales	145
2.4.2.2.	Franges de Maker	145

CHAPITRE IV : LES VITROCERAMIQUES **151**

PARTIE A : VITROCERAMIQUES A BASE DE Ge-Sb-S **151**

1. Optimisation et caractérisation du verre de base **152**

1.1. Synthèse du verre de base **152**

1.1.1. Optimisation de la composition du verre de base 152

1.1.2. Synthèse du verre du système Ge-Sb-S 152

1.1.3. Addition de cadmium et purification du verre de base 153

1.2. Caractérisation du matériau **155**

1.2.1. Diffraction des rayons X 155

1.2.2. Analyse calorimétrique différentielle 155

1.2.3. Analyse chimique 156

1.2.4. Transmission optique 156

2. Céramisation du verre 2SG-1%Cd **158**

2.1. Considération thermodynamique **158**

2.2. Détermination expérimentale des conditions optimales de céramisation **159**

2.2.1. Conditions expérimentales 159

2.2.2. Reproductibilité 160

2.3. Détermination de la phase cristalline **161**

2.3.1. Analyses par diffraction des rayons X (DRX) 161

2.3.1.1. Mode isotherme 161

2.3.1.2. Mode non isotherme 162

2.3.2. Mise en évidence d'une cristallisation incontrôlée au cours de la trempe 163

2.3.2.1. Analyse DRX 163

2.3.2.2. Analyse MEB 164

2.3.2.3. Analyse AFM 165

2.4. Propriétés physico-chimiques des vitrocéramiques **167**

2.4.1. Conditions d'obtention des échantillons 167

2.4.2. Taille et distribution des particules 167

2.4.2.1. Taille des cristaux 168

2.4.2.2. Fraction volumique cristallisée 169

2.4.3. Transmission optique 170

2.4.4. Coefficient de dilatation α 171

2.4.5. Masse volumique ρ 172

2.4.6. Détermination de la nature des espèces cristallisées par spectroscopie de diffusion Raman	173
2.4.7. Analyse des particules par NanoSIMS	175

3. Céramisation du verre 2SG-10%Sb **177**

3.1. <i>Taille et distribution des cristaux</i>	177
3.2. <i>Transmission optique</i>	178
3.3. <i>Composition chimique des cristaux</i>	179

PARTIE B: PROPRIETES OPTIQUES NON LINEAIRES **181**

1. Propriétés optiques non linéaires d'ordre deux **181**

1.1. <i>Vitrocéramiques 2SG-1%Cd et 2SG-10%Sb</i>	181
1.1.1. Enregistrement du signal de second harmonique	181
1.1.2. Détermination de la phase non linéaire	182
1.2. <i>Poudre polycristalline β-GeS₂</i>	184
1.2.1. Tamisage de la poudre β -GeS ₂	184
1.2.2. Mesure de l'intensité du signal SH	185

2. Effet de l'application d'un champ électrique au cours de la céramisation **186**

2.1. <i>Cristallisation sous l'effet d'un champ électrique statique</i>	186
2.1.1. Introduction	186
2.1.2. Conditions expérimentales	186
2.1.3. Résultats	187
2.2. <i>Cristallisation sous laser</i>	188
2.2.1. Introduction	188
2.2.2. Conditions expérimentales	189
2.2.3. Résultats	189
2.2.3.1. Mécanisme de la cristallisation	189
2.2.3.2. Nature de la phase cristallisée	190

BIBLIOGRAPHIE **193**

CONCLUSION GENERALE **194**

INTRODUCTION GENERALE

Depuis l'avènement des sources laser dans les années 1960 mais surtout depuis l'avènement des fibres de silice présentant une atténuation du signal transmis suffisamment faible pour pouvoir concurrencer le câble électrique, le transport de l'information par propagation d'ondes lumineuses dans un matériau vitreux est devenu un moyen de télécommunication idéal. Devant l'accroissement de la densité de l'information à transmettre, différentes technologies électro-optiques ont récemment été développées afin d'augmenter les débits d'information comme les commutateurs ou les modulateurs. Ces techniques, basées sur des effets optiques non linéaires, nécessitent l'utilisation de matériaux présentant des susceptibilités non linéaires élevées et plus particulièrement, dans le cas des modulateurs électro-optiques, une susceptibilité d'ordre deux importante.

Depuis la découverte de d'Österberg et Margulis en 1986 démontrant la possibilité d'induire des propriétés optiques non linéaires d'ordre deux après un traitement de polarisation dans une fibre de silice amorphe, l'utilisation de verres inorganiques pour l'élaboration de dispositifs électro-optiques est devenue envisageable. Les verres offrent alors de nouvelles perspectives grâce à leur faible coût et leur facilité de mise en forme, comparativement aux cristaux non linéaires utilisés jusqu'à présent. Plus particulièrement du fait des valeurs élevées de leurs caractéristiques optiques non linéaires, les verres infrarouges à base de chalcogénures apparaissent comme des matériaux très prometteurs pour l'élaboration de dispositifs optiques tels que les modulateurs électro-optiques. Ce travail s'inscrit dans ce contexte de recherche de nouveaux matériaux pour l'optique. L'objectif de cette thèse n'était évidemment pas d'aboutir à la fabrication de composants, mais de montrer que les verres de chalcogénures pouvaient présenter les caractéristiques requises en vue de leur utilisation dans les modulateurs électro-optiques.

Cette étude a été menée au Laboratoire Verres et Céramiques de l'Université de Rennes I. La caractérisation des propriétés optiques non linéaires de nos matériaux a été réalisée en collaboration avec le laboratoire PhLAM (Physique de Lasers, Atomes et Molécules) de l'Université de Lille I, ainsi qu'en collaboration avec le laboratoire POMA (Propriétés Optiques des Matériaux et Applications) de l'Université d'Angers. Ce travail a également pu être mené à bien grâce à différentes collaborations au sein de l'Université de Rennes I, notamment avec le laboratoire GMCM (Groupe de la Matière Condensée et des Matériaux) et le laboratoire PALMS (Physique des Atomes, Lasers, Molécules et Surfaces).

Ce manuscrit s'organise en quatre parties. Dans le chapitre un, nous rappelons les principaux effets optiques non linéaires dans un milieu matériel ainsi que leurs applications potentielles. Nous présentons également le contexte de cette étude en rappelant les

principaux résultats des études précédentes rendant compte des propriétés optiques non linéaires du second ordre dans les matériaux vitreux, dans les verres ayant subi un traitement de polarisation d'une part et dans les vitrocéramiques transparentes d'autre part. Ce chapitre s'achève par la description des différentes techniques de caractérisation, structurales et optiques, utilisées lors de cette étude.

Le chapitre deux rend compte de l'exploration et de la caractérisation d'une nouvelle famille de verre à base de chalcogénures dans le système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$. L'étude porte, dans une première partie, sur les propriétés physico-chimiques de ces matériaux ainsi que sur leur caractérisation structurale par spectroscopie de diffusion Raman. Dans une deuxième partie, nous montrons la possibilité de créer une susceptibilité non linéaire d'ordre deux dans ces nouveaux verres après un traitement de polarisation thermique.

Dans le chapitre trois, nous présentons les résultats de notre étude de génération de second harmonique dans les verres à base de sulfures dans les systèmes Ge-(Ga,Sb)-S . Après avoir rendu compte de leurs principales caractéristiques physiques et chimiques, nous décrivons dans une première partie le fibrage de deux compositions étudiées. Les résultats d'une analyse structurale par spectroscopie de diffusion Raman sont également reportés. La deuxième partie de ce chapitre est essentiellement consacrée à l'optimisation des conditions expérimentales de la polarisation thermique de ces verres de sulfures. Un mécanisme pouvant être à l'origine de la génération de second harmonique y est décrit et les valeurs des susceptibilités non linéaires d'ordre deux calculées dans ces verres y sont présentées.

Enfin, le chapitre quatre est consacré à l'étude de nouveaux matériaux infrarouges : les vitrocéramiques à base de chalcogénures. Dans une première partie, nous reportons leur élaboration ainsi que l'optimisation de leur synthèse. Une étude de la phase cristallisée a été menée et le mécanisme de génération des particules est décrit dans cette partie. Dans la deuxième partie de ce chapitre, les premiers résultats de génération de second harmonique dans des vitrocéramiques transparentes à base de chalcogénures sont donnés. La démonstration de l'existence de propriétés optiques non linéaires d'ordre deux dans une poudre polycristalline de $\beta\text{-GeS}_2$ vient compléter cette étude. Finalement, nous présentons brièvement quelques résultats concernant l'effet de l'application d'un champ électrique au cours du processus de céramisation. Cette étude a été menée dans le but d'orienter la cristallisation et ainsi d'augmenter l'efficacité de la conversion de l'onde fondamentale en onde de second harmonique.

CHAPITRE I

L'optique non linéaire dans les matériaux vitreux

1. Introduction à l'optique non linéaire

Les premiers effets optiques non linéaires ont été observés en 1961 dans un cristal de quartz. Franken *et al.* [1] ont réalisé une expérience de génération de second harmonique dans ce matériau soumis à une onde lumineuse à une longueur d'onde de 694,3 nm. Par la suite de nombreuses études ont porté sur les effets optiques non linéaires dans les matériaux, c'est-à-dire les phénomènes résultant de la réponse diélectrique d'un milieu matériel soumis à une onde électromagnétique intense.

1.1. Origine de la non linéarité optique

Afin de décrire simplement l'origine de la non linéarité optique, nous nous placerons dans le cas d'un matériau diélectrique parfait. Sous l'action d'un champ électrique, les charges positives du matériau diélectrique sont entraînées selon la direction du champ, en sens inverse dans le cas des charges négatives, générant ainsi des dipôles induits. Le diélectrique se polarise alors uniformément dans son volume. Il est possible de considérer pour des fréquences élevées, selon l'approximation de Born-Oppenheimer, que seuls les électrons sont animés d'un mouvement compte tenu de la masse élevée du noyau (charges positives) par rapport celle des électrons (charges négatives).

Ainsi sous l'action d'une onde électromagnétique de faible intensité, le dipôle induit oscille autour de sa position d'équilibre à la même fréquence que celle du champ électrique de l'onde. L'effet du champ magnétique de l'onde électromagnétique est quant à lui beaucoup plus faible et peut être négligé. La figure I.1. représente schématiquement le mouvement oscillatoire du nuage électronique dont la déformation est à l'origine de la polarisation induite.

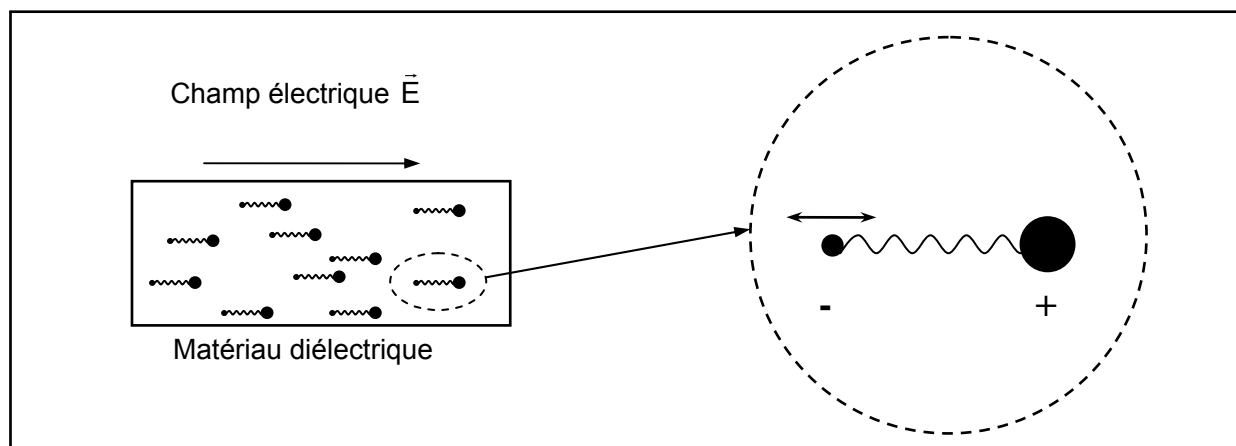


Figure I.1. : Représentation schématique du mouvement oscillant des charges négatives dans un milieu diélectrique soumis à une onde électromagnétique

Lorsque le champ électrique de l'onde électromagnétique atteint des valeurs proches de l'attraction coulombienne entre le noyau et les électrons ($\sim 10^9$ V/m), le dipôle oscille alors de façon anharmonique.

La polarisation résultante \vec{P} peut s'écrire en fonction des puissances croissantes du champ électrique \vec{E} [2] :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} \vec{E}(\omega) + \chi^{(2)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \chi^{(3)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \dots \right) \quad (I.1.)$$

Le terme $\chi^{(1)}$ représente la susceptibilité linéaire, tenseur de rang deux. Il est directement relié à l'indice de réfraction linéaire du milieu et est le seul terme non négligeable lorsque l'intensité de l'onde électromagnétique est faible. Les termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les susceptibilités non linéaires respectivement d'ordre deux et trois.

Finalement, la polarisation peut s'écrire comme la somme d'une polarisation linéaire \vec{P}^l et d'une polarisation non linéaire \vec{P}^{nl} :

$$\vec{P} = \underbrace{\vec{P}^{(1)}}_{\vec{P}^l} + \underbrace{\vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots}_{\vec{P}^{nl}} \quad (I.2.)$$

Il est important de noter que la polarisation macroscopique d'un matériau soumis à une onde électromagnétique intense peut être directement reliée à sa polarisation microscopique. A l'échelle microscopique, le nuage électronique de chaque atome ou entité moléculaire peut se déformer sous l'effet du champ électrique extérieur créant ainsi un moment dipolaire induit. En raison de la polarisation du milieu, le moment dipolaire de l'entité polarisable dépend alors d'un champ électrique local \vec{E}_ℓ plutôt que du champ électrique associé à l'onde électromagnétique.

Par analogie avec la relation (I.1.), la polarisation microscopique \vec{p} peut s'écrire en fonction du champ électrique local \vec{E}_ℓ suivant la relation :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_\ell + \beta \vec{E}_\ell \vec{E}_\ell + \gamma \vec{E}_\ell \vec{E}_\ell \vec{E}_\ell + \dots \quad (I.3.)$$

Le terme α représente le tenseur de polarisabilité linéaire. Les termes β et γ sont les tenseurs de polarisabilité non linéaires respectivement d'ordre deux et trois, également appelés tenseurs d'hyperpolarisabilité non linéaires.

Dans l'hypothèse d'un matériau homogène, la polarisation macroscopique peut alors s'exprimer comme la somme des polarisations microscopiques induites par les dipôles pour

une unité de volume et peut s'écrire en fonction de la polarisation microscopique suivant l'expression :

$$\vec{P} = N \langle \vec{p} \rangle \quad (I.4.)$$

Le terme N représente le nombre de dipôles microscopiques de polarisation \vec{p} par unité de volume. Le terme $\langle \vec{p} \rangle$ représente quant à lui la valeur moyenne des dipôles \vec{p} en tenant compte de leur orientation ainsi que de leur position.

1.2. Effets non linéaires du second ordre

1.2.1. Mélange paramétrique : cas de l'Oscillateur Paramétrique Optique

L'un des processus non linéaires d'ordre deux les plus intéressants est le phénomène d'amplification paramétrique. Son principe est basé sur le mélange paramétrique hors résonance (figure I.2.) : l'absorption d'un photon pompe de pulsation ω_1 est suivie de l'émission simultanée d'un photon signal de pulsation ω_2 . Ce phénomène s'accompagne de l'émission d'un photon complémentaire de pulsation ω_3 .

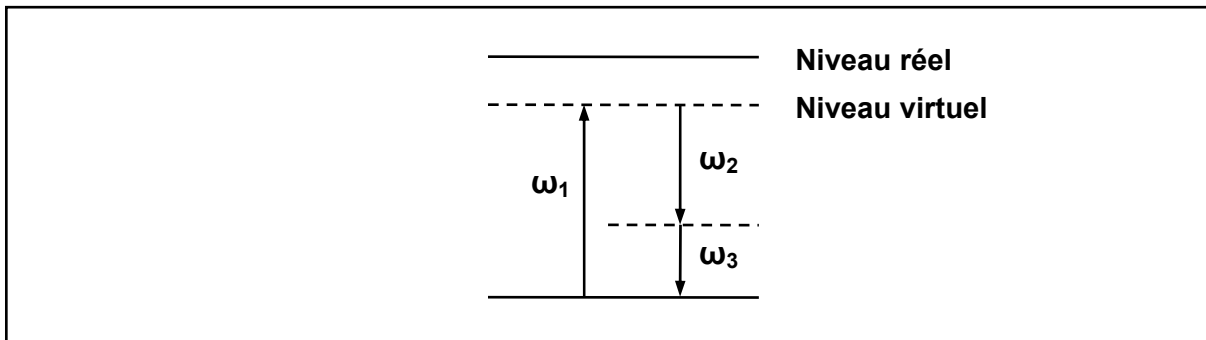


Figure I.2. : Diagramme quantique du processus de mélange paramétrique

Ce processus se produit lorsqu'une onde signal de faible puissance et pulsation ω_2 se propage dans un milieu non linéaire en présence d'une onde de pompe intense de pulsation plus élevée ω_1 . Le battement entre les ondes pompe et signal donne alors lieu à la génération d'un champ complémentaire de pulsation $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$. Basé sur ce principe, l'Oscillateur Paramétrique Optique (OPO), représenté sur la figure I.3., est une source cohérente, compacte et accordable sur une large gamme spectrale. Il est constitué d'un cristal non linéaire dans lequel se produit l'interaction paramétrique, inséré dans une cavité résonnante délimitée par deux miroirs totalement réfléchissants pour les pulsations ω_2 et ω_3 et un miroir de sortie semi-réfléchissant. L'ensemble est pompé par un laser intense à la pulsation ω_1 . Il est fréquemment utilisé à des longueurs d'ondes situées dans le domaine

infrarouge, domaine spectral où peu de sources laser accordables sont actuellement disponibles.

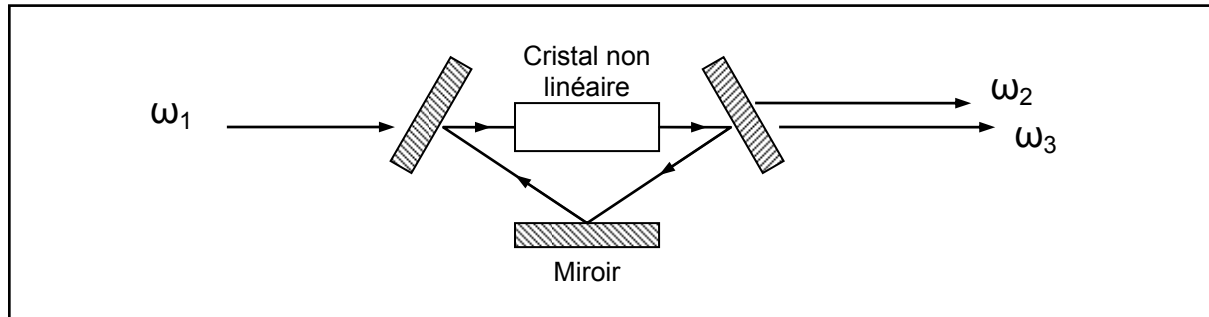


Figure I.3. : Schéma de principe de l'oscillateur paramétrique optique

1.2.2. Effet Pockels

L'effet Pockels correspond à un phénomène électro-optique, induit par l'application simultanée d'un champ électrique statique \vec{E}_0 aux bornes du matériau lors du passage de l'onde électromagnétique. Il en résulte alors une modification de son indice de réfraction. Le principe des modulateurs électro-optiques est basé sur ce phénomène.

Le dispositif d'un modulateur électro-optique planaire est constitué d'un interféromètre de type Mach-Zender à deux bras. L'application d'un champ électrique de quelques kilovolts aux bornes de l'un des deux bras modifie alors l'indice de réfraction dans le matériau électro-optique. Ainsi, un déphasage est créé dans les deux bras de l'interféromètre et une modulation du signal optique est obtenue lors de la recombinaison des ondes. Afin d'envisager leur application dans ce type de dispositif au détriment de cristaux non linéaires comme le composé LiNbO_3 , les matériaux vitreux doivent présenter des coefficients électro-optique supérieur à 1 pm/V.

1.2.3. Génération de second harmonique

1.2.3.1. Introduction à la génération de second harmonique

La Génération de Second Harmonique (GSH) consiste à produire une onde de pulsation 2ω à partir d'une onde incidente de pulsation ω . Généralement, le phénomène de GSH est un effet non linéaire non résonnant. Il implique uniquement la distorsion du nuage électronique et par conséquent présente des temps de réponses très courts ($\sim 10^{-15}$ s). La figure I.4. représente le diagramme quantique de GSH dans lequel aucun champ en jeu n'est résonnant avec le matériau non linéaire. Nous avons utilisé cette caractéristique afin de mettre en évidence les propriétés non linéaires d'ordre deux dans nos matériaux, nous avons développé sa description.

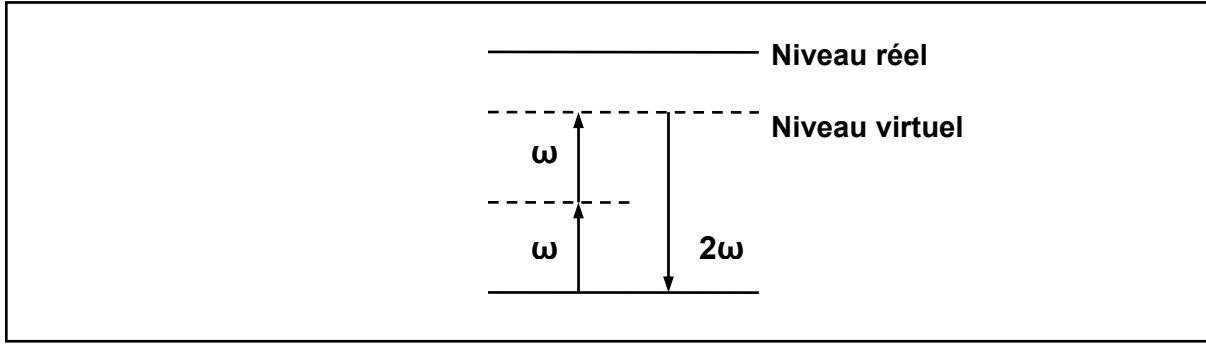


Figure I.4. : Diagramme quantique du processus de génération de second harmonique

1.2.3.2. Expression de la polarisation non linéaire d'ordre deux

D'après les équations I.1. et I.2. la polarisation non linéaire d'ordre deux pouvait s'écrire :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (I.5.)$$

D'une manière générale, l'amplitude de la composante de la polarisation non linéaire oscillant à la pulsation ω_3 est définie par :

$$P^{(2)}(\omega_3) = \frac{\epsilon_0}{2} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2) \quad (I.6.)$$

Dans le cas particulier de la GSH ($\omega_2 = \omega_1 = \omega$) la polarisation s'exprime alors :

$$P^{(2)}(2\omega) = \frac{\epsilon_0}{2} \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E^2(\omega) \quad (I.7.)$$

Les composantes du tenseur des susceptibilités présentent une invariance lors de la permutation des indices j et k. Dans le domaine de pulsation hors résonance, Kleinman a démontré que le tenseur $\chi^{(2)}$ était symétrique par rapport aux permutations des trois indices ijk [3]. On obtient alors les relations suivantes :

$$\chi_{ijk} = \chi_{jki} = \chi_{kij} = \chi_{ikj} = \chi_{jik} = \chi_{kji} \quad (I.8.)$$

Les composantes de la polarisation de pulsation 2ω dans le repère cartésien (x,y,z) peuvent alors s'écrire sous une forme matricielle réduite:

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = \frac{\epsilon_0}{2} \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{211} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{212} \\ \chi_{311} & \chi_{322} & \chi_{333} & \chi_{323} & \chi_{313} & \chi_{312} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2 E_y(\omega) E_z(\omega) \\ 2 E_x(\omega) E_z(\omega) \\ 2 E_x(\omega) E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (I.9.)$$

Il est courant d'employer la notation contractée d_{ij} au lieu des composantes du tenseur de susceptibilité : $\chi_{ijk}(-2\omega ; \omega, \omega) = 2 d_{ij}(-2\omega ; \omega, \omega)$ où j, k et l sont reliés par :

jk	11	22	33	23 = 32	13 = 31	12 = 21
l	1	2	3	4	5	6

En utilisant cette notation, les composantes de la polarisation de pulsation 2ω dans le repère cartésien (x,y,z) s'écrivent finalement :

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2 E_y(\omega) E_z(\omega) \\ 2 E_x(\omega) E_z(\omega) \\ 2 E_x(\omega) E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (I.10.)$$

1.2.3.3. Expression de l'intensité de l'onde de second harmonique

L'expression de l'intensité de l'onde de second harmonique a été développée par Y. Quiquempois [4]. Nous ne rappellerons ici que les principaux résultats associés à cette démarche. Par souci de simplification, on considère une onde plane et monochromatique incidente sur l'échantillon sous l'angle θ_e . La figure I.5. représente les directions de propagation des ondes de pompe de pulsation ω et de second harmonique de pulsation 2ω . La zone grisée schématise la localisation de la non linéarité d'ordre deux induite par la présence du champ \vec{E}_{DC} dans le cas d'un verre de silice polarisé thermiquement.

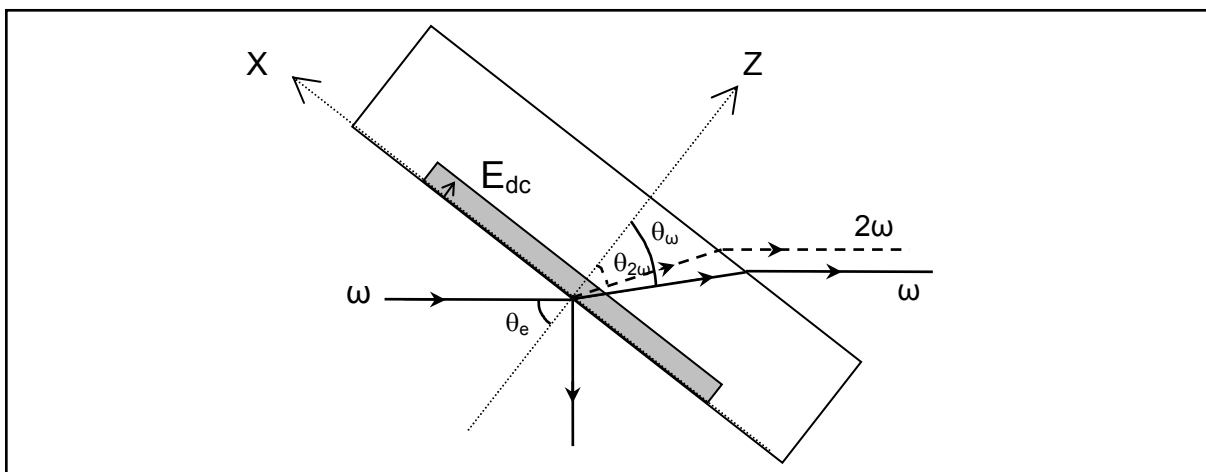


Figure I.5. : Représentation de la direction de propagation des ondes de pompe de pulsation ω et de second harmonique de pulsation 2ω

L'onde incidente de pulsation ω se propage dans le milieu linéaire d'indice de réfraction n_0 selon le vecteur d'onde \vec{k}_0 . Elle pénètre dans le milieu non linéaire d'indice de réfraction n , elle se propage alors selon le vecteur d'onde \vec{k} et de telle sorte que sa normale fasse un angle θ_ω avec l'axe (OZ) défini par les lois de Snell-Descartes :

$$\theta_\omega = \text{Arc sin} \left(\frac{\sin \theta_e}{n_\omega} \right) \quad (I.11.)$$

La propagation de cette onde à l'intérieur du matériau non linéaire induit une oscillation cohérente des dipôles du milieu. Il en résulte une polarisation macroscopique présentant entre autre une composante oscillant à la pulsation 2ω . Le rayon associé à l'onde de pulsation double fait quant à lui un angle $\theta_{2\omega}$ avec l'axe (OZ) :

$$\theta_{2\omega} = \text{Arc sin} \left(\frac{\sin \theta_e}{n_{2\omega}} \right) \quad (I.12.)$$

La différence entre les angles θ_ω et $\theta_{2\omega}$ est maximale lorsque l'angle d'incidence θ_e est égal à 90° . On estime que la valeur maximale de cette différence est $0,6^\circ$ dans les verres de chalcogénures que nous avons étudiés pour une longueur d'onde de l'onde de pompe de 1904 nm. Nous avons donc supposé par la suite que les deux ondes se propageaient selon la même direction dans nos matériaux et par conséquent :

$$\theta = \theta_\omega = \theta_{2\omega} \quad (I.13.)$$

L'équation d'onde régissant la conversion d'une onde plane monochromatique en onde harmonique peut être établie à partir des équations de Maxwell. Aux longueurs d'onde de travail (1904 et 952 nm), nos matériaux peuvent être considérés comme des milieux homogènes, isotropes et non absorbants. De plus, compte tenu de la durée des pulsations de pompe ($\tau \approx 10\text{ns}$), les réponses linéaire et non linéaire du milieu peuvent être considérées comme instantanées. Dans le cadre de ces approximations, l'équation de propagation d'une onde électromagnétique plane s'écrit sous la forme :

$$\vec{\Delta} \vec{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (I.14.)$$

n : indice de réfraction du milieu

c : célérité de la lumière

ϵ_0 : permittivité du vide

En supposant que les ondes de pulsation ω et 2ω se propagent selon la même direction (Oz), les dérivées partielles de tous les champs par rapport aux coordonnées x et y

s'annulent. Les dérivées des composantes du champ et de la polarisation par rapport au temps peuvent alors s'écrire :

$$\frac{\partial^2 E^\omega(z,t)}{\partial t^2} = -\omega^2 E^\omega(z,t) \quad (I.15.)$$

$$\frac{\partial^2 P^{NL,\omega}(z,t)}{\partial t^2} = -\omega^2 P^{NL,\omega}(z,t) \quad (I.16.)$$

Dans l'approximation d'un régime d'interaction non linéaire faible, l'amplitude relative des champs électriques peut être considérée comme constante sur une distance de l'ordre de la longueur d'onde fondamentale, on peut alors négliger les dérivées secondes des champs devant leurs dérivées premières. La dérivée seconde partielle du champ électrique par rapport à z peut alors s'écrire :

$$\frac{\partial^2 E^\omega(z,t)}{\partial z^2} \approx \frac{1}{2} \left(-2i k_\omega \frac{dE^\omega(z)}{dz} - k_\omega^2 E^\omega(z) \right) \cdot e^{i(\omega t - k_\omega z)} + c.c. \quad (I.17.)$$

Ainsi, en substituant les équations (I.15.), (I.16.) et (I.17.) dans l'équation de propagation (I.14.), nous obtenons l'équation différentielle suivante, qui permet de relier le champ électrique à la polarisation à la pulsation ω :

$$\frac{dE^\omega(z)}{dz} = -i \frac{\omega^2}{2c^2 k_\omega} P^{NL,\omega}(z) e^{-ik_\omega z} \quad (I.18.)$$

Un calcul équivalent pour le champ électrique et la polarisation à la pulsation 2ω nous conduit à l'expression suivante :

$$\frac{dE^{2\omega}(z)}{dz} = -i \frac{\omega^2}{c^2 k_{2\omega}} P^{NL,2\omega}(z) e^{ik_{2\omega} z} \quad (I.19)$$

En introduisant l'expression de la polarisation donnée par l'équation (I.6.), nous obtenons le système d'équations différentielles couplées suivant :

$$\frac{dE^\omega(z)}{dz} = -i \frac{\omega}{2cn_\omega} \chi_{ijk}^{(2)} E^{2\omega}(z) E^{\omega*}(z) \cdot e^{-i\Delta k z} \quad (I.20.)$$

$$\frac{dE^{2\omega}(z)}{dz} = -i \frac{\omega}{2cn_{2\omega}} \chi_{ijk}^{(2)} E^\omega(z) E^\omega(z) \cdot e^{i\Delta k z} \quad (I.21.)$$

$n_\omega, n_{2\omega}$: indices de réfraction aux pulsations $\omega, 2\omega$

Dans l'équation précédente, le terme Δk représente le désaccord de phase entre l'onde de pulsation 2ω et l'onde de pulsation ω . Il est défini par :

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2 k_{\omega} = \frac{4\pi}{\lambda_{\omega}} (n_{2\omega} - n_{\omega}) \quad (I.22.)$$

k_{ω} , $k_{2\omega}$: vecteurs d'onde des ondes fondamentale de pulsation ω et doublée de pulsation 2ω

Finalement, dans le cas général où la condition d'accord de phase n'est pas respectée ($\Delta k \neq 0$), l'intégration de la relation (I.21.) conduit à l'expression de l'intensité de l'onde de second harmonique générée dans une zone non linéaire de longueur L :

$$I_{2\omega} = \frac{2 \omega^2}{\epsilon_0 c^3 n_{2\omega} n_{\omega}^2} I_{\omega}^2 \cdot \left(\frac{L \cdot \chi_{\text{eff}}^{(2)}}{2} \cdot \text{sinc}\left(\frac{\Delta k \cdot L}{2}\right) \right)^2 \quad (I.23.)$$

$\chi_{\text{eff}}^{(2)}$: coefficient non linéaire de second ordre effectif correspondant à une combinaison de composantes du tenseur $\chi^{(2)}$

1.2.3.4. Définition de la longueur de cohérence

L'équation (I.23.) montre donc que l'intensité de l'onde de second harmonique évolue sinusoidalement le long de l'axe de propagation dans le milieu non linéaire comme le montre la figure I.6..

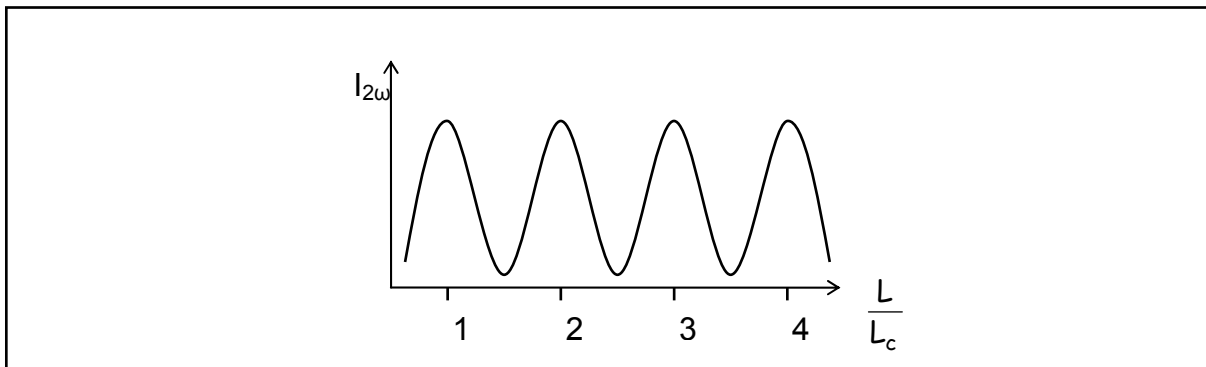


Figure I.6. : Variation de l'intensité de l'onde de second harmonique en fonction de la distance de propagation dans le matériau non linéaire

La longueur de cohérence peut être définie comme étant la longueur de propagation sur laquelle l'intensité de l'onde de second harmonique définie dans l'équation (I.23.) varie d'un minimum au maximum le plus proche. La longueur de cohérence se déduit donc de la relation suivante :

$$\frac{\Delta k \cdot L_c}{2} = \frac{\pi}{2} \quad (I.24.)$$

D'après la relation (I.22.), la longueur de cohérence L_c peut alors s'écrire en fonction des indices de réfraction n_ω et $n_{2\omega}$:

$$L_c = \frac{\lambda_\omega}{4 \cdot (n_{2\omega} - n_\omega)} \quad (I.25.)$$

En considérant l'équation (I.23.), l'intensité de l'onde de second harmonique est donc maximale lorsque l'épaisseur non linéaire traversée L prend la valeur : $L = (2n+1) L_c$

Elle est minimale lorsque : $L = 2n L_c$

1.2.3.5. Remarque sur les conditions d'accord de phase

Dans un cas très général, la condition d'accord de phase entre l'onde de pulsation 2ω et l'onde de pulsation ω s'écrit de façon vectorielle :

$$2\vec{k}_\omega - \vec{k}_{2\omega} = \vec{0} \quad (I.26.)$$

La colinéarité des vecteurs d'onde ainsi que l'égalité des indices de réfraction du milieu aux pulsations 2ω et ω sont alors nécessaires pour que la condition d'accord de phase soit vérifiée. Le respect de cette condition est très important lors de la conversion de l'onde fondamentale dans la mesure où un faible écart de la propagation de l'onde de second harmonique par rapport à sa direction optimale de propagation entraîne une baisse considérable de l'efficacité de la GSH.

L'accord de phase peut être respecté dans les cristaux biréfringents : il peut en effet exister un angle de propagation pour lequel l'indice de réfraction ordinaire à la pulsation ω soit égal à l'indice de réfraction extraordinaire à la pulsation 2ω . L'accord de phase reste cependant impossible dans de nombreux cas (angle de propagation non accessible, matériau isotrope...). Pour remédier à ce problème, des techniques permettant d'obtenir un *quasi-accord de phase* ont été développées. Notons par exemple la technique consistant à alterner successivement une zone linéaire et une zone non linéaire de longueur L_c [5]. Ainsi l'efficacité de la conversion de fréquence peut être considérablement améliorée (figure I.7.).

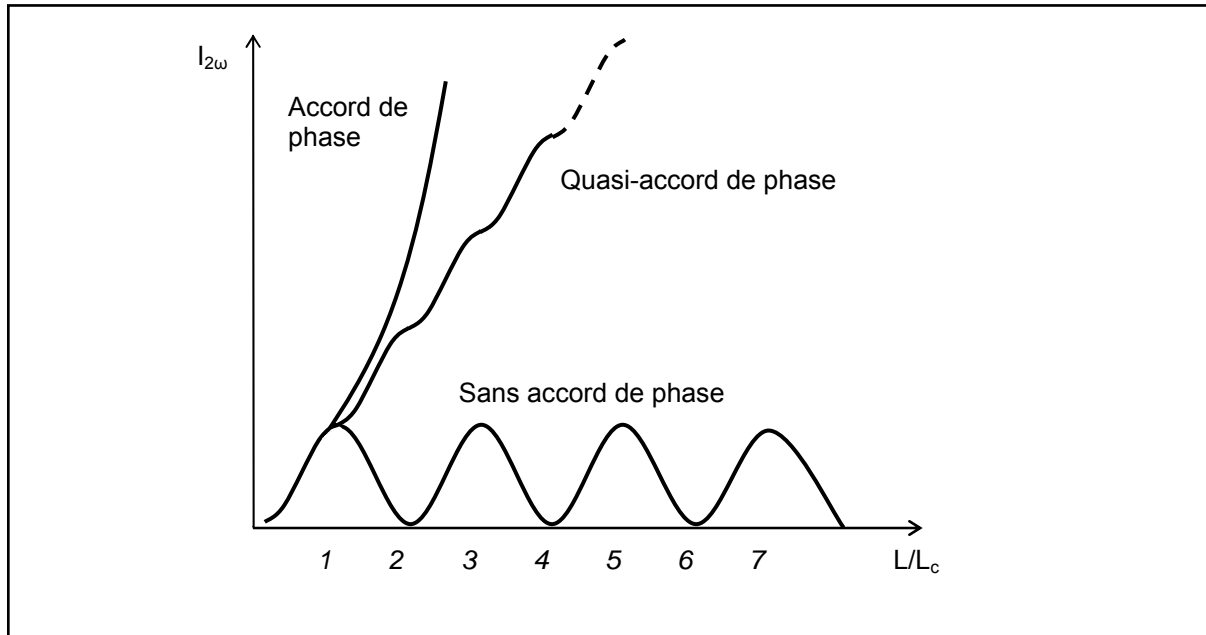


Figure I.7. : Représentation schématique de l'intensité de l'onde de second harmonique en fonction de la distance de propagation L sans accord de phase, pour un accord de phase et pour un quasi-accord de phase

1.3. Effets non linéaires du troisième ordre

L'un des processus non linéaires d'ordre trois les plus intéressants est l'effet Kerr optique. Il rend compte de la variation de l'indice de réfraction d'un matériau en fonction de l'intensité du champ optique. L'indice de réfraction n peut alors s'écrire :

$$n = n_0 + n_2 I \quad (I.27.)$$

n_0 : indice de réfraction linéaire

I : intensité du champ optique

n_2 : indice de réfraction non linéaire

L'indice de réfraction non linéaire n_2 est directement relié à la partie réelle de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$ suivant l'expression :

$$n_2 = \frac{3}{2 \epsilon_0 n_0^2 c} \text{Re} \chi^{(3)} \quad (I.28.)$$

L'indice de réfraction non linéaire n_2 s'exprime dans cette expression avec les unités du système international. L'absorption non linéaire β peut quant à elle être reliée à la partie imaginaire de $\chi^{(3)}$.

Notons finalement que Boling *et al.* [6] ont démontré, d'après les règles de Miller, qu'il était possible d'évaluer la valeur de l'indice de réfraction non linéaire n_2 en fonction de l'indice de réfraction linéaire n_0 et d'une constante K d'après la relation :

$$n_2 = K \frac{(n_0^2 + 1)^2 (n_0^2 - 1)}{n_0^2} \quad (I.29.)$$

Des valeurs d'indices de réfraction non linéaires n_2 ont été calculées à partir de cette relation pour certains composés inorganiques de différentes familles : fluorures, oxydes et sulfures. Les résultats des calculs se sont montrés en accord avec l'expérience [7].

2. Contexte de l'étude

Parmi les matériaux pour l'optique non linéaire et plus particulièrement pour l'optique non linéaire d'ordre deux, citons les monocristaux inorganiques tels que les cristaux de β -BaB₂O₄ (BBO) (χ_{111} = 8,2 pm/V), de KTiOPO₄ (KTP) (χ_{333} = 27,4 pm/V) ou encore de LiNbO₃ (χ_{333} = 68,8 pm/V) [8]. Les polymères organiques peuvent également présenter des non linéarités très élevées. Gubbelmans *et al.* ont mesuré récemment une susceptibilité non linéaire d'ordre deux de 228 pm/V dans des poly(phénylquinoxalines) [9]. Cependant ces deux types de matériaux présentent bien des inconvénients : la synthèse des monocristaux est délicate et rend leur prix très élevé. La non linéarité des polymères est créée après un traitement de polarisation mais la relaxation du phénomène est inévitable et la stabilité thermique de ce type de composé est médiocre. Les matériaux vitreux apportent donc beaucoup d'avantages : en plus de leur stabilité thermique et de leur large fenêtre de transparence, leur mise en forme est aisée ce qui pourrait considérablement réduire le coût de fabrication des dispositifs optiques. Cependant, les valeurs relativement faibles de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux des verres de silice enregistrées jusqu'à présent n'ont pas permis leur commercialisation et leur utilisation pour l'électro-optique.

2.1. Non linéarité d'ordre deux dans les verres

Les propriétés non linéaires d'ordre deux n'existent pas naturellement dans les matériaux centrosymétriques et par conséquent dans les verres. Il est cependant possible d'induire de telles propriétés dans les matériaux amorphes en créant une polarisation statique à l'intérieur de l'échantillon. Différentes techniques de polarisation sont actuellement utilisées pour rompre l'anisotropie des verres et induire une non linéarité d'ordre deux caractérisée par la génération d'un second harmonique.

2.1.1. Historique de la non linéarité d'ordre deux

Les premiers effets optiques non linéaires d'ordre deux dans un matériau vitreux ont été observés dans une fibre de silice dopée germanium lors de l'injection d'une onde lumineuse de longueur d'onde λ = 1064 nm [10]. Österberg *et al.* [11,12] ont montré qu'il était également possible de générer une onde de second harmonique dans une fibre dopée germanium et phosphore en illuminant le cœur de la fibre pendant plusieurs heures à l'aide d'une onde de forte puissance. L'onde de second harmonique est générée avec un taux de conversion relativement élevé de l'ordre de 5% ne pouvant s'expliquer que par la création d'une susceptibilité d'ordre deux et par le respect de la condition d'accord de phase.

Stolen *et al.* [13] ont proposé d'expliquer ce phénomène à l'aide du modèle suivant : l'onde de pompe et l'onde de second harmonique se mélangent par un processus non linéaire

d'ordre trois et engendrent la création d'une polarisation statique. Le champ électrique associé à cette polarisation permet d'orienter les défauts de la structure générant un nouveau champ électrique statique permanent responsable de la création d'une susceptibilité non linéaire d'ordre deux dans la fibre.

Finalement, Dianov *et al.* [14] proposent un modèle basé sur l'effet photovoltaïque cohérent provenant de l'interaction des ondes de pompe et de second harmonique. Ce modèle suppose l'existence d'un champ électrique statique \vec{E}_{DC} créé par la séparation des charges positives et négatives. La susceptibilité non linéaire d'ordre deux $\chi^{(2)}$ est donc induite dans les matériaux vitreux par l'interaction du champ électrique statique \vec{E}_{DC} avec la susceptibilité non linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$. Plusieurs méthodes de polarisation ont alors été développées afin d'induire un champ électrique statique dans les verres.

2.1.2. Techniques de polarisation

2.1.2.1. Polarisation thermique

➤ Principe de la polarisation thermique

Cette technique consiste à appliquer un champ électrique externe aux bornes du matériau chauffé. Le rôle du chauffage consiste à augmenter la conductivité électrique dans le verre sous l'effet du champ statique. La première polarisation thermique a été réalisée par Myers *et al.* [15] sur des verres de silice commerciaux. Cette étude montre que la susceptibilité non linéaire d'ordre deux est induite par la présence d'un champ électrique statique permanent sous la surface de l'échantillon en contact avec l'anode. La valeur maximale de la susceptibilité enregistrée lors de cette étude est $\chi^{(2)} = 1 \text{ pm/V}$.

➤ Principaux résultats

La technique de polarisation thermique est la technique de polarisation la plus couramment utilisée et a permis de créer une susceptibilité non linéaire d'ordre deux dans des échantillons de différentes familles de verre présentant diverses formes : verre massif, fibre ou film mince. Le tableau I.1. récapitule les principaux résultats de GSH dans des verres polarisés thermiquement.

Les verres à base d'oxydes de tellure ou de niobium possèdent les susceptibilités $\chi^{(2)}$ les plus élevées. Ce comportement est attribué à la valeur élevée de leur susceptibilité non linéaire d'ordre trois [16,17].

Nature du verre	Forme	$\chi^{(2)}$ (pm/V)	Ref
SiO ₂	Massif	1	15
SiO ₂	Film mince	1	18
SiO ₂	Fibre (cœur dopé Ge)	0,2	19
SiO ₂ (sol-gel)	Massif	0,37	20
TeO ₂ -WO ₃	Massif	2,1	21
B ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -MgO-TiO ₂	Massif	0,12	22
P ₂ O ₅ -Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -Ce ₂ O ₃	Massif	0,04	23
TeO ₂ -Pb(PO ₃) ₂ -Sb ₂ O ₃	Massif	0,6	24
B ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ -Ca(PO ₃) ₂ -CaO	Massif	0,5	25
B ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ -NaPO ₃ -Na ₂ O	Massif	5,0	26
TeO ₂ -Bi ₂ O ₃ -ZnO	Massif	1	27
As ₂ S ₃	Film mince	$0,6 < \chi^{(2)} < 26$	28

Tableau I.1. : Susceptibilité non linéaire des principaux verres polarisés thermiquement

➤ **Origine de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux**

On considère généralement que l'origine de la GSH est la même dans tous les verres. Le mécanisme de création d'une susceptibilité non linéaire d'ordre deux après un traitement de polarisation thermique reste toutefois complexe. Mukherjee *et al.* [29] proposent le mécanisme suivant : le champ électrique statique \vec{E}_{DC} est induit par le déplacement des charges sous l'effet du champ électrique appliqué, ceci provoque la réorientation des entités polarisables suivant \vec{E}_{DC} . La susceptibilité non linéaire d'ordre deux s'écrit alors :

$$\chi^{(2)} \approx \chi^{(3)} E_{DC} + \frac{N\mu\beta}{5kT} E_{DC} \quad (I.30.)$$

Le premier terme repose sur le couplage entre le champ statique induit et la susceptibilité non linéaire d'ordre trois. Le second terme représente la réorientation d'entités ou de liaisons d'hyperpolarisabilité β sous l'effet du champ \vec{E}_{DC} et présentant un éventuel moment dipolaire permanent $\vec{\mu}$. N représente la densité volumique des dipôles et k est la constante de Boltzmann.

Il a été montré dans la majorité des cas que la réorientation dipolaire était faible, la susceptibilité non linéaire d'ordre deux peut alors s'écrire :

$$\chi^{(2)} = 3 \chi^{(3)} E_{DC} \quad (I.31)$$

➤ **Mécanisme**

Le mécanisme de la création d'une non linéarité d'ordre deux repose donc dans tous les verres sur le déplacement des charges. Les études ont été principalement réalisées sur les verres de silice. Les premiers modèles [15,29,30] s'appuient sur l'existence d'un porteur de charges unique : Na^+ . Sous l'effet du champ électrique appliqué, les ions Na^+ migrent vers la cathode à la surface de l'échantillon (nous appellerons par la suite cette surface la « surface cathodique »), laissant derrière eux une large zone déplétée située sous la surface en contact avec l'anode (« surface anodique ») où les entités négatives sont immobiles (Si-O^-). Cette déplétion entraîne une hausse de la résistivité de la zone située sous l'anode et le champ électrique appliqué est finalement écranté. Il est alors bien établi que le signal de second harmonique provienne majoritairement de la région anodique. La non linéarité est en effet induite par la présence d'un champ statique \vec{E}_{DC} de l'ordre de 10^9 V/m sous la surface anodique sur une épaisseur de 6 μm .

Cependant ce modèle de simple porteur de charge ne permet pas d'expliquer la dynamique de création de la susceptibilité d'ordre deux dans un verre de silice. En effet, il a été récemment mis en évidence l'existence d'une durée de polarisation optimale pour laquelle l'amplitude de la susceptibilité non linéaire est maximale [31]. Pour des temps de polarisation plus longs, il a été observé une diminution de la susceptibilité ainsi qu'un élargissement de la région non linéaire [32].

Alley *et al.* [33] ont proposé un premier modèle à porteurs de charge multiples pour expliquer cette distribution. La création d'une susceptibilité non linéaire d'ordre deux repose sur l'échange ionique entre un porteur de charges rapide (Na^+) et un porteur de charges beaucoup plus lent (H^+), dans ces conditions le rapport de la mobilité des ions H^+ sur celle des ions Na^+ étant en effet de l'ordre de 10^{-4} . Sous l'effet d'un champ électrique extérieur, les ions Na^+ migrent rapidement vers la cathode. Les ions H^+ de l'atmosphère présents sur la surface anodique pénètrent dans le verre avec un taux d'injection constant. Ils peuvent alors lentement migrer vers la cathode, neutralisant ainsi une partie des charges négatives de la zone déplétée. Cependant, pour des temps de polarisation longs, ce modèle ne rend pas compte des résultats expérimentaux observés. Un second modèle, récemment développé par Kudlinski *et al.* [34], a été proposé : dans ce modèle, le taux d'injection des ions H^+ est piloté par le champ électrique présent à la surface de l'anode. Les simulations effectuées à partir de ce modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. La dynamique de création de la susceptibilité non linéaire a été analysée et il a été montré qu'elle pouvait se décomposer en deux phases.

La première phase correspond à la création de la charge d'espace : on observe une augmentation de l'amplitude de la susceptibilité ainsi que de l'épaisseur de la région non

linéaire liées à la migration des ions Na^+ . Une fois la durée de polarisation optimale atteinte, le champ électrique induit est maximal au niveau de la surface anodique et son profil spatial sous l'anode est triangulaire. L'augmentation de la température de polarisation entraîne un accroissement de la mobilité des ions Na^+ , par conséquent la charge d'espace se crée plus rapidement. A titre d'exemple, notons que la durée optimale de polarisation pour un échantillon commercial de silice de type Infrasil (Heraeus) est de 3 minutes à 250°C alors qu'elle est de 4 secondes lors d'une polarisation à 320°C . Lors de cette première phase, l'injection d'ions H^+ est négligeable.

La deuxième se met en route pour des durées de polarisation plus importantes. Il n'est plus possible de négliger l'injection d'ions H^+ sous l'effet du champ situé au niveau de la surface anodique. Ceux-ci se substituent aux ions Na^+ dans la zone déplétée et tendent à créer une zone neutre. Le champ électrique en volume n'est plus écranté et on observe une migration des ions Na^+ vers la cathode. Ce phénomène est à l'origine de l'étalement de la région non linéaire pour des durées et des températures de polarisation élevées. Dans le même temps, la distribution spatiale de la non linéarité est modifiée et tend vers un profil rectangulaire sous la surface anodique. Ceci a pour conséquence une diminution de l'amplitude de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux.

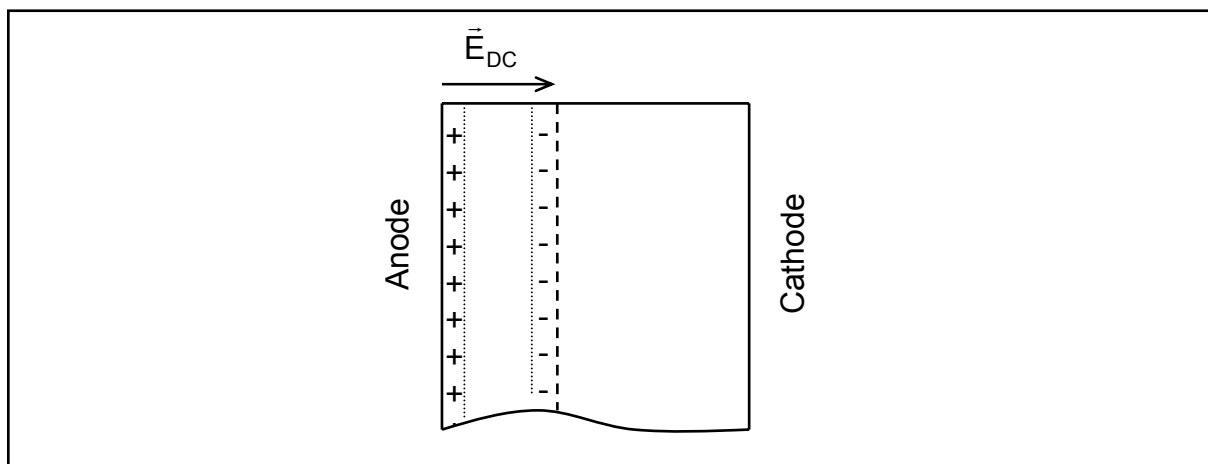


Figure I.8. : Représentation de la distribution des charges dans un verre polarisé thermiquement

Le champ électrique statique est alors créé entre la zone chargée négativement, située à quelques micromètres de profondeur dans le verre, et la zone chargée positivement par l'accumulation de charges provenant de l'atmosphère, située au niveau de la surface anodique (figure I.8.). Les deux zones peuvent être séparées par une zone neutre, issue de la neutralisation des entités négativement chargées par les protons. Des études supplémentaires ont pu montrer que d'autres espèces, suivant la composition du verre polarisé, étaient susceptibles de migrer vers la cathode et provoquer ainsi la déplétion de la zone située sous la surface anodique comme les ions Li^+ , K^+ [35] ou encore Ca^{2+} [36].

Certains verres polarisés thermiquement peuvent présenter des zones non linéaires présentes dans tout le volume de l'échantillon [20,37,38]. Ce comportement ne peut pas s'expliquer uniquement grâce au modèle de porteurs de charge. L'hypothèse d'une ionisation des groupements Si-OH accompagnée d'une orientation des entités Si-O⁻ polarisables ainsi créées a été envisagée [39] et pourrait expliquer la non linéarité volumique observée. Plus récemment, Quiquempois *et al.* proposent d'expliquer l'existence d'une susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$ volumique dans un verre de silice par le respect de l'électroneutralité de l'échantillon [40]. Ils proposent en effet qu'une neutralisation partielle des charges positives - ayant migrées de l'anode vers la cathode - soit possible par injection d'électrons lors du traitement de polarisation thermique sous la surface cathodique. Dans ces conditions, l'échantillon n'est plus électriquement neutre et un champ électrique est créé en dehors du matériau par l'accumulation de charges positives provenant de l'atmosphère à la surface du verre.

2.1.2.2. Polarisation par implantation de charges

➤ **Implantation d'électrons**

Kazansky *et al.* [41] ont montré pour la première fois la possibilité de créer une non linéarité d'ordre deux dans un verre de silice massif par implantation d'électrons. Ce phénomène a également été observé dans différents films minces de silice [42] et dans des verres de chalcogénures du système Ge-As-S [43]. Les susceptibilités $\chi^{(2)}$ générées par cette polarisation sont de 0,5 à 1 pm/V dans le cas des verres de silice et 0,8 pm/V dans le cas des verres de chalcogénures.

Le mécanisme proposé repose comme pour la polarisation thermique sur la création d'un champ électrique statique \vec{E}_{DC} sous la surface irradiée par le faisceau d'électrons. Une zone chargée négativement est créée par l'implantation des électrons à quelques micromètres sous la surface. Des électrons secondaires sont alors émis à la surface de l'échantillon qui se charge positivement. Un champ électrique statique est donc induit entre ces deux régions de charge opposée comme dans le cas des verres polarisés thermiquement (figure I.8.). L'épaisseur de la couche non linéaire est limitée par la profondeur d'implantation des électrons, proportionnelle à l'énergie du faisceau incident. Elle est de l'ordre de quelques micromètres. Du fait de la haute résolution spatiale du faisceau d'électrons, cette technique permet de créer des schémas optiques complexes. Cependant, elle ne peut être employée que lors de la polarisation d'échantillons isolants.

➤ **Implantation d'ions**

La création d'une non linéarité par l'implantation de protons a été mise en évidence dans un verre de silice [44]. La susceptibilité $\chi^{(2)}$ ainsi créée est de l'ordre de 1 pm/V.

Des ions Na^+ ont également été implantés dans des verres de silice [37] par l'intermédiaire d'un film de polymère riche en ions Na^+ , déposé sur la surface des échantillons. La polarisation thermique de ces verres a alors permis la diffusion des ions Na^+ sous la surface anodique. Il apparaît cependant qu'au-delà de 4 ppm, l'injection extérieure d'ions alcalins n'entraîne plus d'augmentation de la susceptibilité $\chi^{(2)}$.

2.1.2.3. Polarisation optique

Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'une onde fondamentale et de son onde de second harmonique.

➤ Irradiation visible-proche infrarouge, $\lambda = 532$ et 1064 nm

Cette expérience a été réalisée pour la première par Stolen *et al.* dans une fibre de silice et son mécanisme a été expliqué dans le paragraphe 2.1.1.. L'irradiation par un laser Nd :YAG a également été utilisé pour réaliser une polarisation optique dans un verre de silice massif [45,46]. L'utilisation de verres massifs a ainsi permis d'éliminer les problèmes liés à l'interface cœur-gaine de la fibre. Cette technique a été employée dans d'autres familles de verres afin de créer une susceptibilité non linéaire comme dans les verres à base d'oxydes de tellure [47], à base de chalcogénures [48] ou de chalco-halogénures [49].

Comme dans les verres de silice, l'intensité du signal de second harmonique augmente avec le temps d'illumination dans les verres de chalco(halo-)génures avant d'atteindre une valeur limite après environ 20 min d'insolation. Une susceptibilité $\chi^{(2)}$ de 6×10^{-5} pm/V a été mesurée dans les verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$. Cependant, l'absorption linéaire et non linéaire de l'onde de second harmonique par les porteurs de charge provoque une décroissance rapide de l'intensité du signal de second harmonique.

➤ Irradiation moyen infrarouge, $\lambda = 5,5$ et $10,6$ μm

Seuls les verres de chalcogénures peuvent être soumis à cette polarisation. Kityk *et al.* ont montré la génération d'un second harmonique dans diverses familles de verres de chalcogénures comme par exemple dans les systèmes $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CaCl}_2\text{-PbCl}_2$ [50], $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-BaBr}_2\text{-BiCl}_2$ [51] ou encore $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-BaF}_2\text{-PbCl}_2$ [52]. Le phénomène se relaxe rapidement (le temps de relaxation est estimé à 0,95 ps) et est expliqué par la création de déformations éphémères qui conduisent à la formation d'unités structurales non centrosymétriques. Des interactions entre les électrons du milieu et les vibrations du réseau seraient à l'origine de ces déformations.

Varga *et al.* [53] ont polarisé optiquement des verres du système $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ suivant la technique développée par Kityk *et al.*. Une onde de fondamentale de longueur d'onde 10,6 μm pulsée, avec une durée de pulsation de 2 à 10 picosecondes, a été utilisée pour irradier

l'échantillon simultanément à une onde de pulsation double ($\lambda = 5,5 \mu\text{m}$, $\tau = 17 \text{ ps}$). En abaissant la température de l'échantillon à 4,2 K, une susceptibilité $\chi^{(2)}$ maximale de 4,8 pm/V a pu être mesurée.

2.1.2.4. Polarisation UV

Cette technique principalement utilisée par Fujiwara *et al.* a permis de mesurer les susceptibilités non linéaires d'ordre deux les plus élevées jamais enregistrées dans des verres. Des verres du système $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ont été polarisés de la façon suivante : les échantillons sont simultanément soumis à un fort champ électrique extérieur et irradiés avec une onde de longueur d'onde $\lambda = 193 \text{ nm}$ [54]. Une susceptibilité $\chi^{(2)}$ de 10,2 pm/V a ainsi pu être obtenue [55]. Cependant, ces résultats laissent la communauté scientifique sceptique et n'ont pas pu être reproduits [56].

2.2. Non linéarité d'ordre deux dans les vitrocéramiques

Depuis que Komatsu *et al.* [57] ont montré pour la première fois en 1991 la possibilité de précipiter des cristaux non linéaires dans une matrice vitreuse, les vitrocéramiques sont apparues comme des matériaux prometteurs pour l'électro-optique. En effet, lorsque la cristallinité est contrôlée, ces matériaux gardent les mêmes propriétés de transparence que les verres. De plus, les propriétés optiques non linéaires d'ordre deux, induites par la présence de cristaux non centrosymétriques, sont intrinsèques au matériau. Aucune polarisation induite par un champ électrique externe n'est alors nécessaire.

2.2.1. Incorporation

Une des voies de synthèse des vitrocéramiques employées est l'incorporation directe de cristaux non linéaires dans la matrice vitreuse. Des cristaux de 20 à 40 nm KTiOPO_4 (KTP) ont ainsi pu être dispersés dans un verre de silice par procédé sol-gel [58]. Des microcristaux de $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) ont également pu être introduits dans un verre du système $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ par fusion d'un mélange de poudre de verre et de cristal de BBO [59]. Ces deux procédés de synthèse conduisent à la précipitation de cristaux orientés de façon aléatoire dans tout le volume de l'échantillon. Des signaux de second harmonique ont été enregistrés dans ces deux matériaux.

2.2.2. Cristallisation

Kao *et al.* [60] ont synthétisé les premières vitrocéramiques transparentes, obtenues par traitement thermique d'un verre, présentant un phénomène de GSH. Cette propriété a été attribuée à la présence de microcristaux de BBO à la surface des échantillons. L'équipe de Komatsu a par la suite mis en évidence la possibilité de synthétiser de nombreuses

vitrocéramiques, à base d'oxydes de germanium ou de tellure, présentant des propriétés optique non linéaires d'ordre deux [61,62,63,64]. La non linéarité est induite dans tous les cas par une cristallisation de surface sur une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Les contraintes mécaniques liées à la croissance cristalline surfacique ont également permis d'expliquer l'existence d'une non linéarité d'ordre deux dans des vitrocéramiques présentant des cristaux centrosymétriques aléatoirement orientés [65].

Finalement, il a été montré très récemment que l'efficacité de la GSH dans les vitrocéramiques pouvait être largement améliorée par une orientation préférentielle des cristaux non linéaires à la surface de l'échantillon. Ainsi, Takahashi *et al.* ont pu mesurer des susceptibilités non linéaires $\chi^{(2)}$ de 14 à 44 pm/V dans des vitrocéramiques du système Ba(Sr)O-TiO₂-Ge(Si)O₂ présentant des cristaux orientés Ba(Sr)₂TiGe(Si)₂O₈ [66] (cf tableau I.2.). Dans le cas des vitrocéramiques des systèmes BaO-TiO₂-SiO₂ et SrO-TiO₂-SiO₂, l'orientation de la cristallisation à la surface de l'échantillon est obtenue après un traitement du verre par ultra-sons, développé par Ding *et al.* [67]. Des cristaux de 200 nm de Ba₂TiSi₂O₈ ont également pu être précipités dans le volume d'un verre du système BaO-TiO₂-SiO₂ [68] et orientés de façon aléatoire. Malgré sa fraction volumique cristallisée très élevée - pouvant atteindre des valeurs proches de 1-, l'efficacité de la GSH est très inférieure dans ce matériau à celle enregistrée dans la vitrocéramique anisotrope, issue du même système (cf tableau I.2.).

Une non linéarité d'ordre deux a également pu être mise en évidence dans des verres de chalcogénures du système GeS₂-Ga₂S₃-La₂S₃, partiellement cristallisés après la trempe, et une intensité de second harmonique double à celle du quartz a pu être enregistrée [69]. Dans tous les cas, le mécanisme proposé de GSH dans les vitrocéramiques présentant des cristallisations volumiques et non orientées repose sur la création d'une onde de second harmonique dans chacune des particules de la matrice. De ce fait, la GSH reste peu efficace dans ce type de matériau à cause des problèmes d'accord de phase.

Nature de la matrice	Nature des cristaux	Cristallisation	$I_{2\omega}/I_{2\omega, \text{ quartz}}$	Ref
$K_2O-Nb_2O_5-SiO_2$	$KNbSi_2O_7$	Volumique	1,3	73
$K_2O-TiO_2-P_2O_5-SiO_2$	$KTiOPO_4$ (KTP)	Volumique	3	74
$BaO-TiO_2-SiO_2$	$Ba_2TiSi_2O_8$	Volumique	0,01	68
$GeS_2-Ga_2S_3-La_2S_3$	$\alpha-Ga_2S_3$	Volumique	2	69
$K_2O-Nb_2O_5-TeO_2$	$K_2Te_4O_9$	Surfacique (50 μm) non orientée	10^{-5}	65
$SrO-TiO_2-SiO_2$	$Sr_2TiSi_2O_8$	Surfacique (4,20 μm) orientée	58	66
$BaO-TiO_2-SiO_2$	$Ba_2TiSi_2O_8$	Surfacique (2,97 μm) orientée	139	66
$BaO-TiO_2-GeO_2$	$Ba_2TiGe_2O_8$	Surfacique (9,00 μm) orientée	179	66

Tableau I.2. : Intensité du signal de second harmonique dans les principales vitrocéramiques par rapport à l'intensité du signal de second harmonique dans un échantillon de référence de quartz α

Finalement, l'étude de la GSH dans les vitrocéramiques issues du système $K_2O-Nb_2O_5-TeO_2$ a permis à Hart *et al.* de proposer un autre mécanisme afin d'expliquer la GSH dans les vitrocéramiques. Tout d'abord, la déformation de la maille cubique faces centrées du composé $K_2Te_4O_9$ a été supposée être à l'origine des propriétés non linéaires d'ordre deux dans ces matériaux [62,70]. Hart *et al.* ont finalement démontré qu'une phase centrosymétrique, polymorphe au composé $K_2Te_4O_9$, cristallisait dans le système $K_2O-Nb_2O_5-TeO_2$ [71] et proposent d'expliquer le mécanisme de GSH dans ce matériau par la présence de domaines [72]. Le changement brutal de la permittivité diélectrique entre les deux différentes phases pourrait entraîner la création de champs électriques locaux E_{Loc} . L'interaction entre ces champs locaux et la susceptibilité non linéaire d'ordre trois pourrait alors induire une susceptibilité non linéaire d'ordre deux. Cette théorie, basée sur une nanoséparation de phase dans le matériau, a précédemment été avancée par Sigaev *et al.* afin d'expliquer le mécanisme de GSH dans les vitrocéramiques obtenues par recuit des verres des systèmes $K_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ [73] et $K_2O-TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ [74].

3. Dispositifs expérimentaux

3.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est une méthode d'analyse structurale des matériaux. Elle est non destructive et rapide. Son principe consiste à irradier un matériau à l'aide d'un faisceau laser et à analyser la lumière diffusée. L'onde incidente donne naissance, après couplage avec les vibrations du réseau, à une onde diffusée. Dans le cas d'une diffusion élastique (diffusion Rayleigh), la plus probable, les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents. Dans le cas d'une diffusion inélastique, l'énergie des photons diffusés peut être supérieure (processus anti-Stokes) ou inférieure (processus Stokes) à l'énergie des photons incidents. Ceci peut être schématisé de la façon suivante:

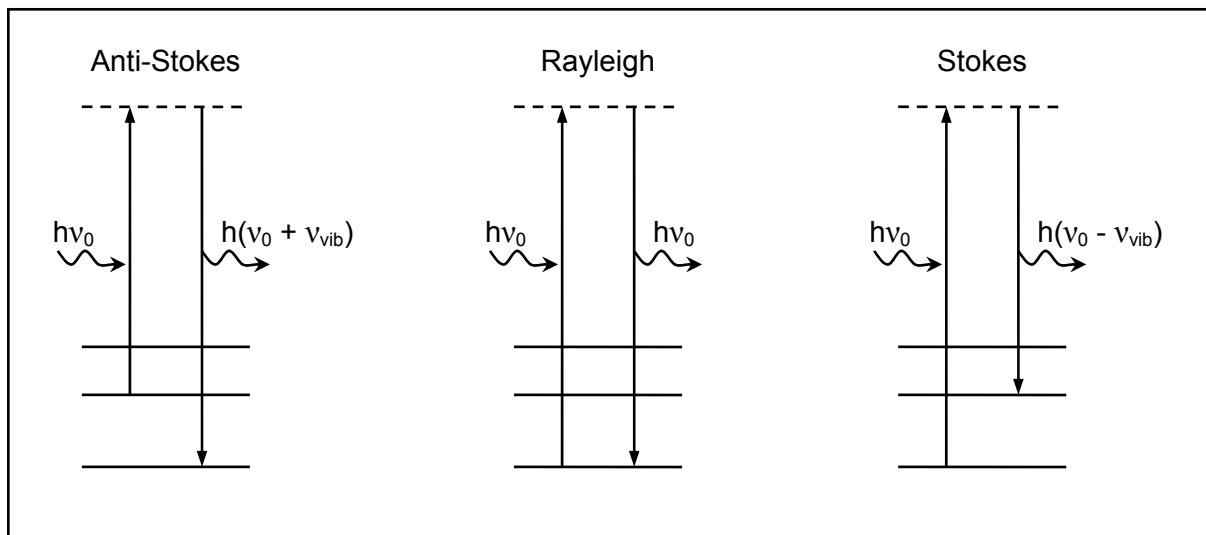


Figure I.9. : Diagramme quantique représentant la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman

La lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photo-multiplicateur et on obtient le spectre de diffusion Raman du matériau. La figure I.10. schématise un spectre Raman. L'échelle des abscisses représente une échelle d'énergie dont le zéro correspond à l'énergie des photons incidents. Comme on peut le voir, la diffusion Stokes est plus intense que la diffusion anti-Stokes et est par conséquent plus utilisée. Dans cette figure, seule une raie Raman est visible. En réalité, plusieurs raies apparaissent sur le spectre Raman. Dans le cas des matériaux désordonnés comme les verres, on observe des bandes larges plutôt que des raies fines.

Comme la spectroscopie infrarouge (spectroscopie IR), la spectroscopie de diffusion Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'un matériau et donne des renseignements sur la structure des composés.

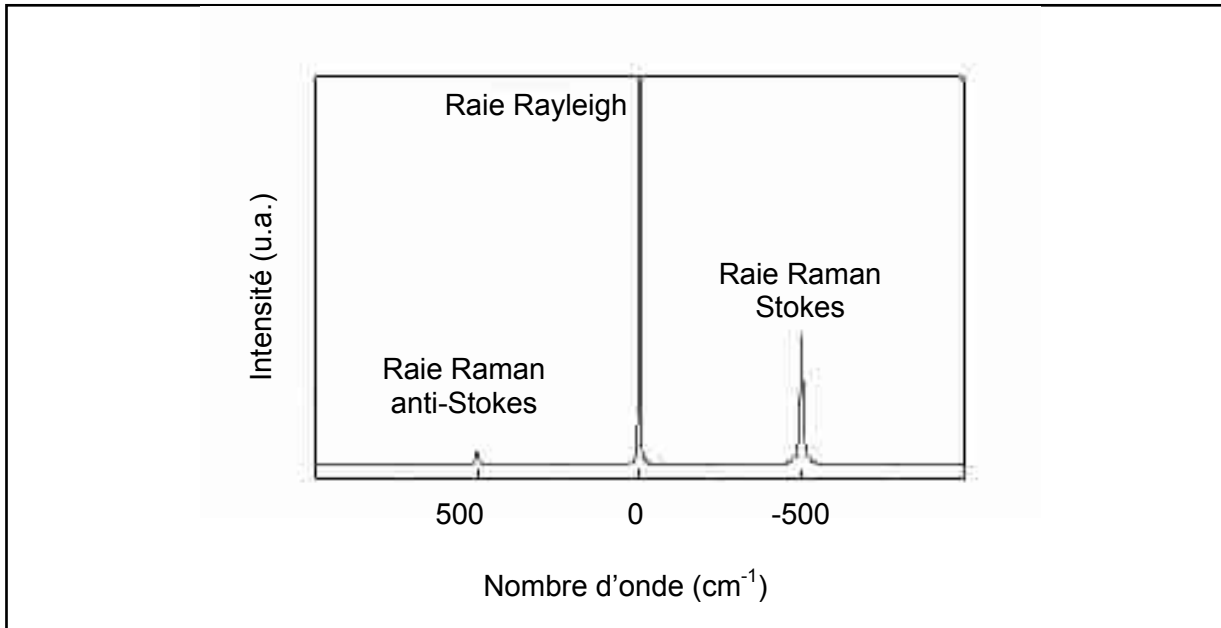


Figure I.10. : Schéma d'un spectre Raman

Dans les matériaux désordonnés, le spectre Raman est essentiellement dominé aux basses fréquences par la présence du « pic boson » résultant de la présence de vibrations acoustiques [75]. Dans le cas de spectres issus d'un système où seule la concentration relative de chaque constituant varie (cf chapitre II), une comparaison des spectres bruts est possible. Dans le cas de spectres issus de systèmes vitreux différents et dans lesquels l'influence du pic boson varie, il est préférable de réduire cet effet en considérant les intensités Raman réduites, calculées à partir des intensités Raman observées $I_0(\bar{\nu})$:

$$I_R(\bar{\nu}) = I_0(\bar{\nu}) \alpha [n(\bar{\nu}) + 1]^{-1} \quad (I.32.)$$

α est une constante et le facteur $n(\bar{\nu})$ représente le facteur statistique de Bose-Einstein et peut s'écrire :

$$n(\bar{\nu}) = \left(\exp \left(\frac{h \bar{\nu}}{k T} \right) - 1 \right)^{-1} \quad (I.33.)$$

$\bar{\nu}$: nombre d'onde

h : constante de Planck

k : constante de Boltzmann

T : température (K)

3.2. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

La Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse de très grande sensibilité. Son principe repose sur le bombardement de la surface de l'échantillon à analyser par un faisceau d'ions focalisé. L'impact des ions primaires produit

l'émission de rayonnement et de particules de différentes natures : photons, électrons secondaires, particules neutres (atomes et molécules) et ions secondaires positifs et négatifs caractéristiques de l'échantillon (figure I.11). Ces derniers sont alors séparés grâce à un spectromètre de masse puis comptés par un multiplicateur d'électrons ou une cage de Faraday. On rappelle que le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse grâce à un champ magnétique \vec{B} .

Le bombardement des surfaces isolantes comme dans le cas de nos matériaux crée une accumulation de charges électriques qui détériore gravement ou empêche la détection des ions secondaires. Il est alors nécessaire de neutraliser la surface par un flux d'électrons à faible énergie correctement ajusté.

L'analyse porte sur tous les éléments de la classification périodique (y compris l'hydrogène) et est particulièrement bien adaptée au dosage de traces (éléments polluants ou dopants). Finalement, l'érosion du matériau par le faisceau d'ions primaires permet d'obtenir des profils de concentration en profondeur sur plusieurs micromètres. La zone analysée sur l'échantillon peut être restreinte à des surfaces de quelques micromètres de côté dans le cas des analyses par NanoSIMS. En outre, cette analyse peut fournir une imagerie bidimensionnelle de la présence d'un élément à la surface du matériau (l'intensité de chaque point de l'image pouvant être reliée à la concentration).

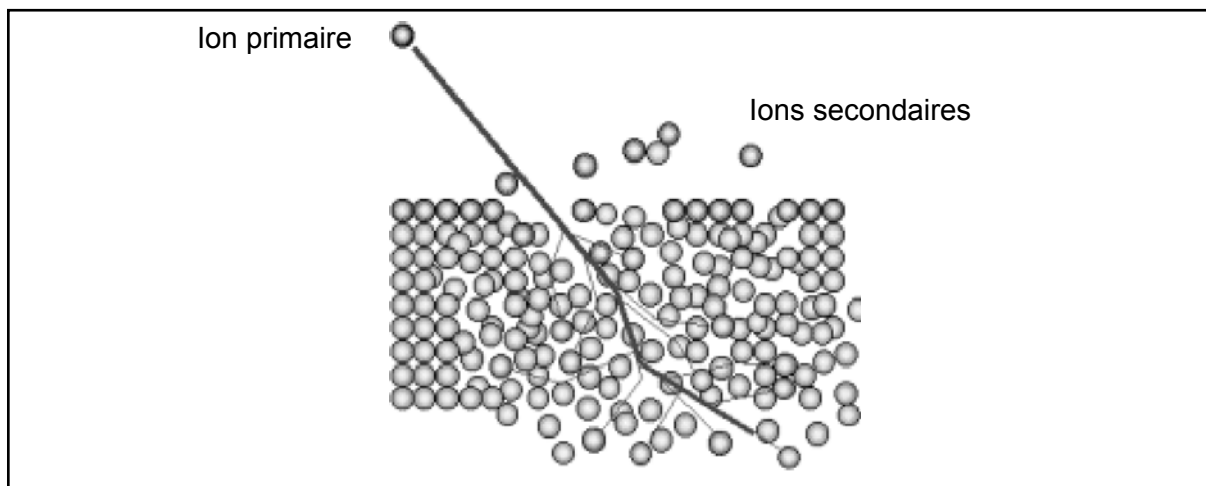


Figure I.11. : Représentation schématique de l'émission d'ions secondaires sous l'effet du faisceau d'ions primaires

Deux sources ioniques ont été utilisées suivant l'élément à analyser:

- Source Cs^+ : analyse des éléments H, O, S, Ge et Sb
- Source O^- : analyse des éléments Na, S, Ge, Sb

3.3. Technique de couplage de prisme

Les indices de réfraction des matériaux peuvent être mesurés à l'aide de la technique de couplage de prisme. L'échantillon à analyser est placé entre un prisme de rutile (TiO_2) d'indice de réfraction connu n_p ($n_p = 2,70$ à 590 nm) et une tête pivotante comme le montre la figure I.12.. Le faisceau incident émis par la source laser pénètre dans le prisme en contact avec l'échantillon à analyser. Après réflexion à l'interface prisme-verre, le faisceau sort du prisme et est recueilli par un photodétecteur.

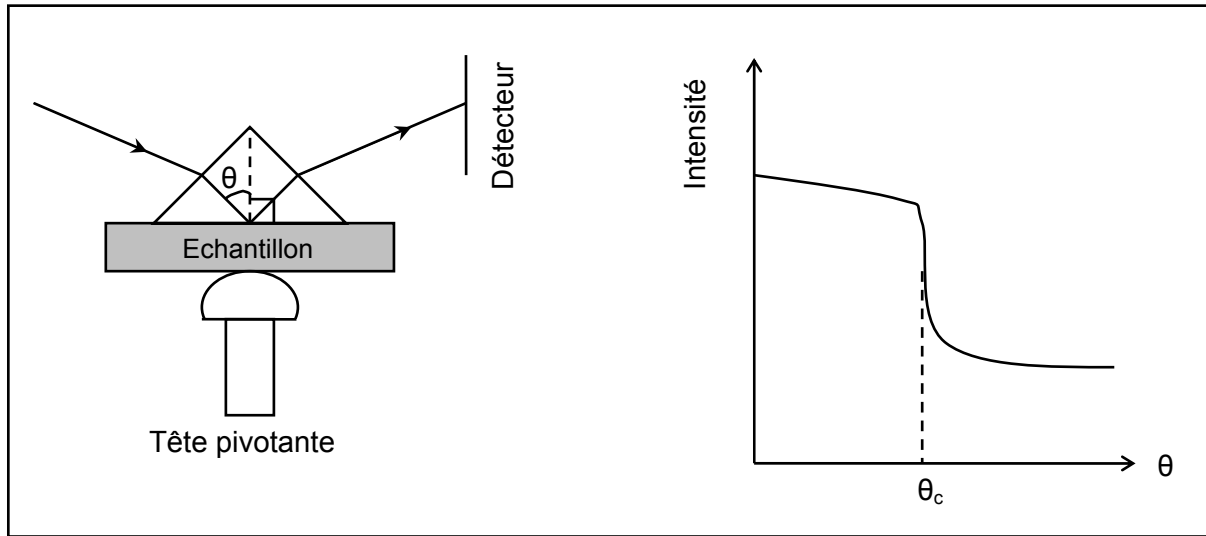


Figure I.12. : Principe de fonctionnement de la technique couplage de prisme

Le faisceau est ainsi totalement réfléchi jusqu'à ce que l'angle d'incidence θ atteigne la valeur de l'angle critique θ_c donné par la relation :

$$\theta_c = \text{Arcsin} \left(\frac{n}{n_p} \right) \quad (\text{I.34.})$$

La valeur de l'angle critique θ_c alors peut être facilement mesurée sur la courbe représentant l'intensité lumineuse enregistrée par le photodétecteur en fonction de l'angle d'incidence comme le montre la figure I.12.. On peut alors déterminer l'indice de réfraction n de l'échantillon à l'aide de la relation (I.34.) connaissant l'indice de réfraction du prisme n_p .

3.4. Génération de second harmonique

Les propriétés non linéaires d'ordre deux ont été induites après un traitement de polarisation thermique puis caractérisées à l'aide de la technique des franges de Maker [76]. Ces mesures ont été réalisées au laboratoire PhLAM de l'Université de Lille 1.

3.4.1. Technique de polarisation thermique

L'échantillon se présente sous la forme d'une lame de verre à faces parallèles. Le dispositif expérimental permettant d'appliquer un champ électrique statique sur l'échantillon est représenté par la figure I.13. :

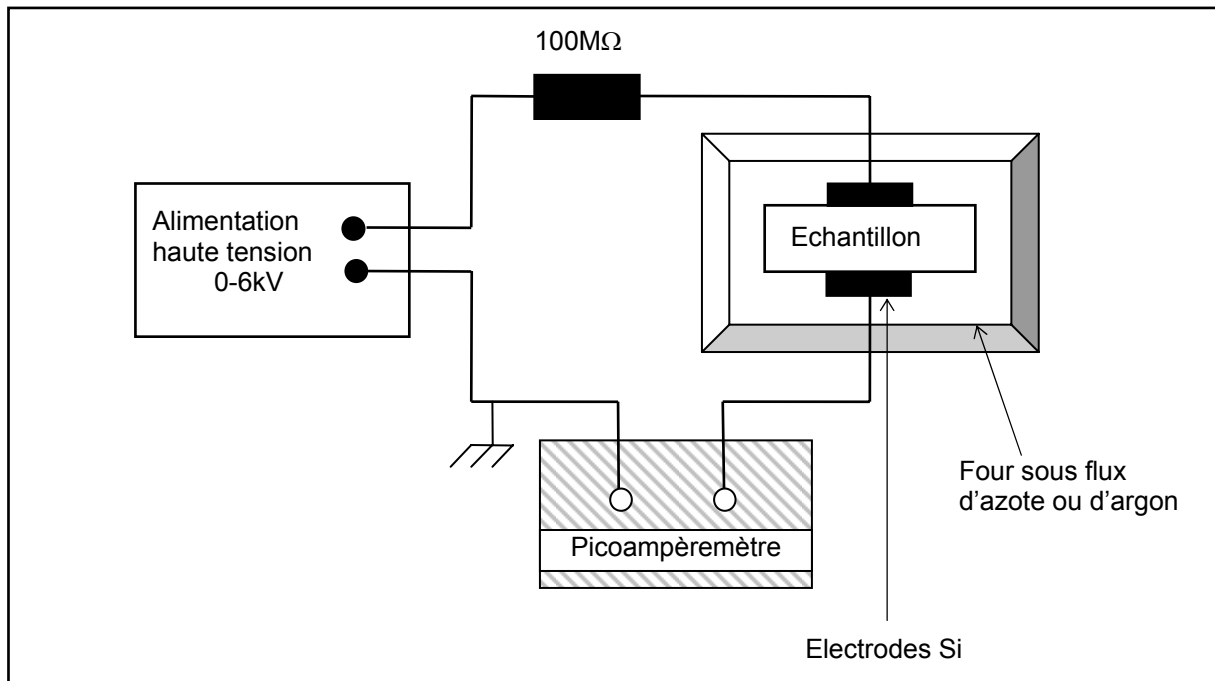


Figure I.13. : Schéma du dispositif expérimental de polarisation thermique

Il comporte une alimentation haute tension (Spellman S60) capable de fournir une différence de potentiel continue de 0 à 6 kV. Un picoampèremètre (Keithley 485), monté en série, permet la lecture de l'intensité du courant qui traverse le circuit pendant l'opération de polarisation.

Avant toute polarisation, l'échantillon et les électrodes sont nettoyés soigneusement par ultrasons dans l'isopropanol. L'échantillon est ensuite placé entre les deux électrodes de silicium non dopé ($5 \times 5 \text{ mm}$) permettant l'application d'un fort champ électrostatique. Lors des premiers essais de polarisation, nous avons enregistré de forts courants aux bornes des échantillons. Nous avons donc décidé de limiter la circulation des électrons dans le verre en intercalant entre chaque électrode et l'échantillon deux morceaux de fibre de silice dénudée. Cette installation permet de créer une couche résistive de $125 \mu\text{m}$ d'air de chaque côté de l'échantillon et de maintenir les électrodes bloquantes.

L'ensemble échantillon–électrodes est ensuite introduit dans un four tubulaire thermostaté à l'aide d'un chariot mobile en translation. Une analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée sur un échantillon de verre $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ en appliquant le même profil thermique que celui suivi lors du traitement de polarisation thermique nous a permis de mettre en évidence une

légère perte de masse d'environ 2%. Nous attribuons cette perte à l'oxydation de la surface et à la substitution des atomes de soufre par des atomes d'oxygène, plus légers. Cette hypothèse est confirmée par une nouvelle analyse ATG réalisée sous flux d'azote ne présentant plus cette perte de masse. L'utilisation d'un flux d'azote ou d'argon continu au cours du traitement de polarisation permet donc de limiter l'oxydation de la surface de l'échantillon. Le processus de polarisation se décompose en trois étapes :

- ✓ Thermalisation : l'ensemble échantillon–électrodes est chauffé à la température de polarisation.
- ✓ Application de la tension : une fois l'équilibre thermique atteint, la haute tension est appliquée.
- ✓ Refroidissement : l'ensemble échantillon–électrodes est retiré du four mais la tension est stoppée quand l'intensité du courant devient indétectable.

3.4.2. Expérience des franges de Maker

3.4.2.1. Principe de l'expérience

La méthode des franges de Maker a été développée dans le but de mesurer les coefficients non linéaires d'un matériau. Cette mesure consiste à déterminer l'intensité de l'onde de second harmonique en fonction de l'angle d'incidence de l'onde de pompe. En effet, lorsqu'on fait varier l'angle d'incidence, la longueur d'interaction de l'onde fondamentale avec la région non linéaire varie ainsi que la distance de propagation de l'onde de second harmonique. D'après l'équation (I.23.), l'intensité de cette onde passera donc par une série de minima et maxima formant ce que l'on appelle les franges de Maker. L'absence de franges sur la courbe représentant l'intensité de l'onde de second harmonique en fonction de la distance de propagation indique que l'épaisseur non linéaire traversée est inférieure à la longueur de cohérence L_c .

3.4.2.2. Montage expérimental

Dans le dispositif expérimental utilisé pour mettre en évidence la GSH (figure I.14.), l'onde de pompe de longueur d'onde 1904 nm est générée dans un oscillateur paramétrique optique (type 1, cristal de BBO dans un résonateur) lui-même pompé par un laser Nd :YAG pulsé, opérant à 532 nm avec un taux de répétition de 10 Hz et une durée d'impulsion de 10 ns environ. L'utilisation d'un OPO plutôt qu'un laser Nd :YAG est indispensable dans notre cas afin de limiter les phénomènes d'absorption des ondes de pompe et de second harmonique par nos matériaux dont les longueurs de coupure sont comprises entre 460 et 580 nm. L'échantillon polarisé est alors placé sur une table de rotation et le signal doublé est

correspond au groupe de symétrie $C_{\infty v}$. La susceptibilité non linéaire d'ordre deux peut alors s'écrire :

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{311} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{311} & 0 & 0 \\ \chi_{311} & \chi_{311} & \chi_{333} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

ou en utilisant la notation $\chi_{ijk} = 2d_{il}$:

$$d_{\text{eff}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Pour calculer le coefficient $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ intervenant dans l'équation (I.35.), il est nécessaire de prendre en compte les directions de polarisation des champs optiques de pompe et de second harmonique. De plus, nous nous sommes placés dans l'hypothèse selon laquelle la susceptibilité non linéaire d'ordre deux résulte d'un phénomène de conduction ionique et/ou d'orientation faible d'entités polarisables. Dans ce cas :

$$\frac{\chi_{333}^{(2)}}{\chi_{311}^{(2)}} = 3 \quad (I.36.)$$

D'après l'équation (I.9.), on obtient les expressions des coefficients $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ pour des directions de polarisation p et s de l'onde de pompe suivantes :

Direction de polarisation de l'onde de pompe	Direction de polarisation de l'onde de second harmonique	$\chi_{\text{eff}}^{(2)}$
p	p	$\chi_{333}^{(2)} \cdot \sin\theta$
p	s	0
s	p	$\chi_{311}^{(2)} \cdot \sin\theta$
s	s	0

Tableau I.3. : Valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux selon les polarisations des onde de pompe et de second harmonique

Les directions de polarisation **p** et **s** sont respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence de l'onde de pompe. Le dispositif expérimental utilisé lors de la caractérisation de la non linéarité de nos matériaux génère une onde de pompe dont la direction de propagation est parallèle au plan d'incidence. Dans ces conditions, l'intensité de l'onde de second harmonique peut s'écrire :

$$I_{2\omega} = \frac{2\omega}{\varepsilon_0 \cdot c^3 \cdot n_{2\omega} \cdot n_\omega^2} I_\omega^2 \cdot \left(\frac{L \cdot \tan \theta \cdot \chi_{333}^{(2)}}{2} \cdot \text{sinc} \left(\frac{\pi \cdot L}{2 \cdot L_c \cdot \cos \theta} \right) \right)^2 \quad (I.37.)$$

3.4.3.3. Introduction d'un facteur de transmission

La susceptibilité non linéaire d'ordre deux peut être calculée à l'aide de l'enregistrement des franges de Maker. D'après l'équation (I.37.), elle dépend des intensités des ondes de pompe et de second harmonique. Or ces deux intensités sont limitées par les pertes induites par réflexion à l'interface air-verre pour l'onde de pompe et à l'interface verre-air pour l'onde de second harmonique.

Les intensités optiques transmises doivent être corrigées par des facteurs de transmission calculés à partir des formules de Fresnel. Les expressions des coefficients de transmission sont exprimées ci-dessous pour une onde transmise du milieu 1 vers le milieu 2 pour les deux polarisations p et s :

$$t_p^{1 \rightarrow 2} = \frac{2 \cdot \cos(i_1) \cdot \sin(i_2)}{\sin(i_1 + i_2) \cdot \cos(i_1 - i_2)} \quad (I.38.)$$

$$t_s^{1 \rightarrow 2} = \frac{2 \cdot \cos(i_1) \cdot \sin(i_2)}{\sin(i_1 + i_2)} \quad (I.39.)$$

3.4.3.4. Introduction du profil de $\chi_{333}^{(2)}$ en fonction de z

L'expression de l'intensité de l'onde de second harmonique (I.37.) est formulée dans l'hypothèse selon laquelle la susceptibilité non linéaire d'ordre deux est constante le long de la direction de propagation des champs optique. Finalement, en considérant l'expression de l'intensité donnée par l'expression (I.37.), en introduisant le facteur de transmission $T(\theta)$ et la variation de la susceptibilité $\chi_{333}^{(2)}$ en fonction de la profondeur sous l'anode z, on obtient une relation permettant de calculer l'intensité de l'onde de second harmonique en fonction de son angle interne de propagation θ dans le matériau :

$$I_{2\omega} = \frac{\omega^2}{2 \varepsilon_0 c^3 n_{2\omega} n_\omega^2} I_\omega^2 \tan^2(\theta) \left(\int_0^L \chi_{333}^{(2)}(z) \cdot \exp \left(i \frac{\Delta k \cdot z}{\cos(\theta)} \right) dz \right)^2 \cdot T(\theta) \quad (I.40.)$$

Où $T(\theta)$ se déduit de l'expression :

$$T(\theta) = \frac{n_\omega^2}{n_{2\omega}} \cdot (t^{1 \rightarrow 2})^4 \cdot (t^{2 \rightarrow 1})^2 = 64 \frac{n_\omega^2}{n_{2\omega}} \cdot \frac{\sin^2 \theta_e \cdot \cos^4 \theta_e \cdot \sin^4 \theta \cdot \cos^2 \theta}{\sin^6(\theta_e + \theta) \cdot \cos^6(\theta_e - \theta)} \quad (I.41.)$$

3.5. Propriétés optiques non linéaires d'ordre trois

Les indices de réfraction non linéaires n_2 et les coefficients d'absorption β de nos matériaux ont été mesurés en utilisant la technique Z-scan [77] au Laboratoire POMA de l'Université d'Angers. Cette technique est basée sur le principe des distorsions spatiales non linéaires d'un faisceau laser.

Le faisceau incident est produit à l'aide d'un Laser Nd :YAG opérant à 1064 nm avec un taux de répétition de 10 Hz et une durée d'impulsion de 15 ps. Le montage utilisé est représenté par la figure I.15..

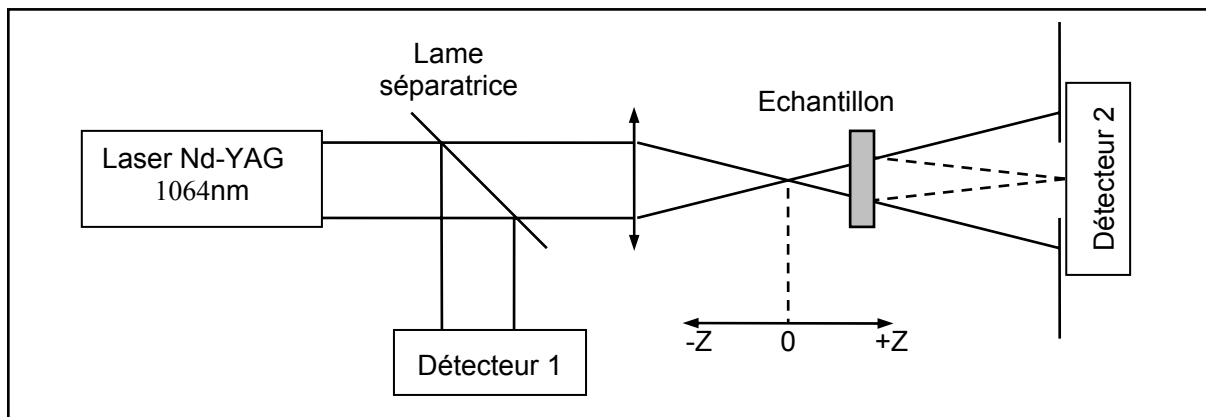


Figure II.15. : Schéma du montage de Z-scan

Le faisceau est focalisé au point $Z=0$ et l'échantillon est ensuite déplacé suivant Z , de part et d'autre du point focal, et agit comme une lentille à convergence variable. La transmission de l'échantillon est mesurée en fonction de la position de l'échantillon sur l'axe (OZ), c'est-à-dire en fonction de l'intensité de l'onde incidente. Les effets de réfraction non linéaires conduisent à la mesure de n_2 et les effets d'absorption non linéaires à la mesure de β .

Le montage expérimental a été validé par la mesure de l'indice de réfraction non linéaire de CS_2 liquide, pour lequel $n_2 = 3,0 \times 10^{-18} m^2/W$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P.A. Franker, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, Phys. Rev. Lett. 7 (1961) 118
- [2] R.W. Boyd, Non Linear Optics (Second edition) (2003)
- [3] D.A. Kleinman, Phys. Rev. 26 (1962) 1977
- [4] Y. Quiquempois, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (1999)
- [5] A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P.S. Pershan, Phys. Rev. 127 (1962) 1918
- [6] N.L. Boling, A.J. Glass, A. Owyong, IEEE J. Quantum Electron. 14 (1978) 601
- [7] R. Adair, L.L. Chase, S.A. Payne, Phys. Rev. B 39 (1989) 3337
- [8] W. Nie, Adv. Mater. 5 (1993) 520
- [9] E. Gubbelmans, T. Verbiest, I. Picard, A. Persoons, C. Samyn, Polymer 46 (2005) 1784
- [10] Y. Sasaki, W. Ohmari, Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 466
- [11] U. Österberg, W. Margulis, Opt. Lett. 11 (1986) 516
- [12] U. Österberg, W. Margulis, Opt. Lett. 12 (1987) 57
- [13] R.H. Stolen, H.W.K. Tom, Opt. Lett. 12 (1987) 585
- [14] E.M. Dianov, A.M. Prokhorov, V.O. Sokolov, V.B. Sulimov, Sov. Phys. JETP Lett. (1989) 13
- [15] R.A. Myers, N. Mukherjee, S.R.J. Brueck, Opt. Lett. 16 (1991) 1732
- [16] H. Nasu, O. Matsushita, K. Kamiya, H. Kobayashi, K. Kubodera, J. Non Cryst. Solids 124 (1990) 275
- [17] T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, S. Leboiteux, J. Non Cryst. Solids 222 (1997) 228
- [18] A. Okada, K. Ishii, K. Mito, K. Sasaki, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2853
- [19] P.G. Kazansky, L. Dong, P.S.J. Russel, Opt. Lett. 19 (1994) 701
- [20] H. Nasu, H. Okamoto, K. Kurachi, J. Matsuoka, K. Kamiya, A. Mito, H. Hosono, J. Opt. Soc. Am. B 12 (1995) 644
- [21] K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, Opt. Lett. 25 (2000) 251
- [22] V. Nazabal, E. Fargin, B. Ferreira, G. Le Flem, B. Desbat, T. Buffeteau, M. Couzi, V. Rodriguez, S. Santran, L. Canioni, L. Sarger, J. Non Cryst. Solids 290 (2001) 73
- [23] P. Thamboon, D.M. Krol, J. Appl. Phys. 93 (2003) 32
- [24] B. Ferreira, E. Fargin, B. Guillaume, G. Le Flem, V. Rodriguez, M. Couzi, T. Buffeteau, L. Canioni, L. Sarger, G. Martinelli, Y. Quiquempois, H. Zeghlache, L. Carpentier, J. Non Cryst. Solids 332 (2003) 207
- [25] B. Ferreira, E. Fargin, J.P. Manaud, G. Le Flem, V. Rodriguez, T. Buffeteau, J. Non Cryst. Solids 343 (2004) 121
- [26] M. Dussauze, E. Fargin, M. Lahaye, V. Rodriguez, F. Adamietz, Opt. Express 13 (2005) 4064
- [27] G. Senthil Murugan, E. Fargin, V. Rodriguez, F. Adamietz, M. Couzi, T. Buffeteau, P. Le Coustumer, J. Non Cryst. Solids 344 (2004) 158

- [28] Y. Quiquempois, A. Villeneuve, D. Dam, K. Turcotte, J. Maier, G. Stegeman, S. Lacroix, *Electron. Lett.* 36 (2000) 1
- [29] N. Mukherjee, R.A. Myers, S.R.J. Brueck, *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (1994) 665
- [30] A. Le Calvez, E. Freysz, A. Ducasse, *Eur. Phys. J. D* 1 (1998) 223
- [31] D. Faccio, V. Pruneri, P.G. Kazansky, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2687
- [32] A.L.C. Triques, I.C.S. Carvalho, M.F. Moreira, H.R. Carvalho, R. Fisher, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2948
- [33] T.G. Alley, S.R.J. Brueck, R.A. Myers, *J. Non Cryst. Solids* 242 (1998) 165
- [34] A. Kudlinski, Y. Quiquempois, G. Martinelli, *Opt. Lett.* 30 (2005) 1039
- [35] T.G. Alley, S.R.J. Brueck, M. Wiedenbenck, *J. App. Phys.* 86 (1999) 6634
- [36] F.C. Garcia, I.C.S. Carvalho, E. Hering, W. Margulis, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 3562
- [37] H. Imai, S. Horinouchi, N. Asakuma, K. Fukao, D. Matsuki, H. Hirashima, K. Sasaki, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 5415
- [38] Y. Quiquempois, G. Martinelli, P. Duthéage, P. Bernage, P. Niay, M. Douay, *Opt. Commun.* 176 (2000) 479
- [39] V. Nazabal, E. Fargin, G. Le Flem, V. Briois, C. Cartier dit Moulin, T. Buffeteau, B. Desbat, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 6245
- [40] Y. Quiquempois, A. Kudlinski, G. Martinelli, *J. Opt. Soc. Am. B* 22 (2005) 598
- [41] P.G. Kazansky, A. Kamal, P.S.R. *Opt. Lett.* 18 (1993) 693
- [42] M. Nakanishi, O. Sugihara, N. Okamoto, H. Fujimura, C. Egami, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 2393
- [43] Q. Liu, X. Zhao, K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, A. Narazaki, K. Hirao, F. Gan, *Opt. Commun.* 198 (2001) 187
- [44] L.J. Henry, B.V. McGrath, T.G. Alley, J.J. Kester, *J. Opt. Soc. Am. B.* 13 (1996) 827
- [45] M.D. Selker, N.M. Lawandy, *Opt. Commun.* 77 (1991) 339
- [46] M.D. Selker, N.M. Lawandy, *Opt. Commun.* 81 (1991) 38
- [47] H. Chen, C. Zhu, H. Lu, B. Yu, F. Gan, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 1905
- [48] J. Qiu, J. Si, K. Hirao, *Opt. Lett.* 26 (2001) 914
- [49] E. Lopez-Lago, V. Couderc, L. Griscom, F. Smektala, A. Barthélémy, *Opt. Mater.* 16 (2001) 413
- [50] I.V. Kityk, B. Sahraoui, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 942
- [51] I.V. Kityk, B. Sahraoui, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 8105
- [52] I.V. Kityk, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10083
- [53] J. Varga, Y. Szingvari, E. Ferencchi, *Opt. Laser Technol.* 34 (2002) 471
- [54] T. Fujiwara, M. Takahashi, A.J. Ikushima, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1996) 1032
- [55] T. Fujiwara, S. Matsumoto, M. Ohama, A.J. Ikushima, *J. Non Cryst. Solids*, 273 (2000) 203
- [56] C. Corbari, P.G. Kazansky, S.A. Slattery, D.N. Nikogosyan, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 071106-1

- [57] T. Komatsu, H. Tawarayama, H. Mohri, K. Matusita, J. Non Cryst. Solids 135 (1991) 105
- [58] D. Li, Y. Lin, L. Zhang, X. Yao, J. Non Cryst. solids 261 (2000) 273
- [59] Y.E. Tsai, Y.H. Chang, K.Y. Lo, Mater. Sci. Engineering A293 (2000) 229
- [60] Y.H. Kao, Y. Hu, H. Zheng, J.D. Mackenzie, K. Perry, G. Bourhill, J.W. Perry, J. Non Cryst. Solids 167 (1994) 247
- [61] K. Shioya, T. Komatsu, H.G. Kim, R. Sato, K. Matusita, J. Non Cryst. Solids 189 (1995) 16
- [62] Y. Takahashi, Y. Benino, V. Dimitov, T. Komatsu, J. Non Cryst. Solids 260 (1999) 155
- [63] R. Ihara, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, Opt. Mater. 27 (2004) 403
- [64] G. S. Murugan, T. Suzuki, Y. Ohishi, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 3405
- [65] R. Sakai, Y. Benino, T. Komatsu, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 2118
- [66] Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, J. Appl. Phys. 95 (2004) 3503
- [67] Y. Ding, N. Masuda, Y. Miura, A. Osaka, J. Non Cryst. Solids 203 (1996) 88
- [68] Y. Takahashi, K. Kitamura, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 091110-1
- [69] V. Pruneri, P.G. Kazansky, D. Hewak, J. Wang, H. Takebe, D.N. Payne, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 155
- [70] H.G. Kim, T. Komatsu, K. Shioya, K. Matusita, K. Tanaka, K. Hirao, J. Non Cryst. Solids 208 (1996) 303
- [71] R.T. Hart, J.W. Zwanziger, P.L. Lee, J. Non Cryst. Solids 337 (2004) 48
- [72] R.T. Hart, K.M. Ok, P.S; Halasayamani, J.W. Zwanziger, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 938
- [73] V.N. Sigaev, S.Y. Stefanovich, B. Champagnon, I. Gregora, P. Pernice, A. Aronne, R. LeParc, P.D. Sarkisov, C. Dewhurst, J. Non Cryst. Solids 306 (2002) 238
- [74] V.N. Sigaev, P. Pernice, A. Aronne, B. Champagnon, I. Gregora, S.Y. Stefanovich, L. Usmanova, E. Fanelli, J. Pokorny, Integr. Ferroelectr. 61 (2004) 249
- [75] A.J. Martin, W. Brenig, Phys. Status Solidi B 64 (1974) 163
- [76] P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff, C.M. Savage, Phys. Rev. Lett. 8 (1962) 21
- [77] M. Sheik Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electron. 26(4) (1990) 760

CHAPITRE II

Les verres de chalco-halogénures

INTRODUCTION

De nombreuses études ont montré la forte non linéarité optique des verres de chalcogénures notamment dans le système Ge-As-S(Se,Te)[1-5]. Certaines compositions présentent des indices de réfraction non linéaires n_2 près de 1000 fois supérieurs à celui de silice vitreuse. Cependant, tous les verres étudiés présentent une longueur d'onde de coupure dans le domaine visible ou proche infrarouge. Il en résulte une forte absorption à deux photons lorsque que les matériaux sont utilisés à la longueur d'onde de télécommunication $\lambda = 1550$ nm. Notre objectif était donc de mettre au point de nouveaux verres de chalcogénures présentant un fort indice de réfraction non linéaire tout en élargissant leur fenêtre de transparence dans le domaine visible vers les plus courtes longueurs d'onde. Notre choix s'est porté sur les verres de chalco-halogénures afin de limiter l'absorption à deux photons.

L'addition d'halogènes dans les verres de chalcogénures, éléments très électronégatifs comparativement aux chalcogènes, a pour effet d'augmenter l'écart énergétique entre les niveaux électroniques du haut de la bande de valence (c'est-à-dire : la bande des paires libres- états non liants $p-\pi$) et du bas de la bande de conduction (orbitales anti-liantes σ^*) et ainsi limite la délocalisation des électrons. La longueur d'onde associée à cette bande interdite est donc déplacée vers des longueurs d'onde plus courtes. L'iode du fait de sa polarisabilité élevée ($\alpha = 7,1 \times 10^{-24} \text{cm}^3$ [6]) nous a alors semblé être l'halogène adéquat permettant de conserver un indice non linéaire élevé tout en abaissant la longueur d'onde de coupure pour un taux de Csl croissant. De plus, l'iode - élément lourd - ne réduit pas la fenêtre de transmission dans le domaine infrarouge de la matrice vitreuse dans laquelle il est ajouté.

Pour la première fois, Flashen *et al.* [7] ont reporté la synthèse des verres de chalco-halogénures dans le système As-S-I. Par la suite de nombreuses études ont rendu compte de l'introduction d'iode dans les verres de chalcogénures comme dans les systèmes As-Ch-I [8, 9], Ge-Ch-I [10, 11, 12], Te-Ch-I [13], où Ch= S, Se, Te, ainsi que dans le système $\text{GeS}_2\text{-Ga-I}$ [14]. Ces systèmes présentent des compositions vitreuses pouvant comporter jusqu'à 40% molaire d'iode. Dans le système Ge-S-I notamment, il a été montré que l'introduction d'iode favorisait la vitrification avec la formation du composé GeSiI_2 . Dans tous les cas, il apparaît que les halogènes remplacent les atomes de soufre pour former préférentiellement des liaisons avec les atomes de Ge ou d'As (systèmes Ge-S-X et As-S-X). En général, l'effet structural de l'introduction d'halogènes est la diminution de la réticulation du réseau où les atomes d'halogènes agissent comme des atomes de terminaison pour le réseau vitreux; autrement dit, les halogènes à simple coordinence substituent les chalcogènes à coordinence double.

Parallèlement, le système binaire $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ a montré une grande aptitude à former des phases vitreuses avec le chlore. Cet halogène est le plus souvent introduit sous forme de composés inorganiques plutôt que sous sa forme élémentaire gazeuse Cl_2 , permettant ainsi une synthèse plus aisée. De larges domaines vitreux ont été mis en évidence dans les systèmes $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-MCl}$, où $\text{M} = \text{Na}$ [15], $\text{M} = \text{Li, K, Rb, Cs}$ [16], $\text{M} = \text{Ag, Tl}$ [17], ou bien dans les systèmes $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-M'Cl}_2$, où $\text{M}' = \text{Ba}$ [18], $\text{M}' = \text{Mn}$ [19], $\text{M}' = \text{Cd}$ [18]. Le domaine vitreux le plus large se trouve dans le système ternaire $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$. L'introduction dans les verres de chalcogénures de cations modificateurs tels que les ions alcalins, alcalino-terreux, Ag^+ , Tl^+ , génèrent des sites non pontants chargés négativement compensant la charge des cations.

A la vue de ces résultats, nous avons choisi d'étudier le système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ par analogie avec le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$, en substituant le gallium et le chlore par des éléments de plus grande polarisabilité. Le domaine vitreux dans le système ternaire Ge-In-S a déjà été déterminé en 1978 par Boncheva-Mladenova *et al.* [20]. Bilkova *et al.* ont également montré qu'il était possible d'introduire des terres rares dans certaines compositions de ce système [21].

PARTIE A

Système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$

1. Détermination du domaine vitreux

1.1. Synthèse des matériaux

1.1.1. Détermination du domaine vitreux

L'un des intérêts principaux des verres de chalcogénures est leur large fenêtre de transparence dans le domaine infrarouge. Cependant, des bandes d'absorption dues aux vibrations de liaisons liées à la présence d'eau et d'oxygène peuvent venir altérer cette propriété. La synthèse des verres doit donc se faire sous atmosphère exempte d'eau et d'oxygène. De plus, le bain fondu présente une forte tension de vapeur à sa température d'homogénéisation, la synthèse doit donc également se faire en milieu fermé. La technique de synthèse choisie pour les verres de chalcogénures et de chalco-halogénures est la synthèse en tube scellé sous vide.

Afin d'optimiser au maximum leur qualité optique, les verres ont été synthétisés à partir des éléments germanium (Ge), indium (In) et soufre (S) et du composé iodure de césium (CsI) de haute pureté (99,999%). Les produits de départ sont pesés en quantité stœchiométrique, puis introduits dans un montage constitué d'un tube droit de silice. Le tube réactionnel contenant les réactifs est ensuite scellé sous vide (10^{-5} mBar) et introduit dans un four basculant. Le mélange est lentement chauffé ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) à 850°C et homogénéisé durant 6 heures à cette température grâce au basculement mécanique du four. Le liquide est finalement figé par refroidissement rapide (environ $50^{\circ}\text{C}/\text{s}$) en trempant le tube réactionnel de silice dans l'eau froide.

1.1.2. Synthèse des verres pour la caractérisation optique

Malgré les précautions de synthèse et la pureté des éléments de départ, le spectre de transmission d'un verre synthétisé dans les conditions décrites précédemment présente toujours des bandes d'absorption parasites. Elles sont principalement dues aux vibrations des liaisons liées à la présence d'eau et de carbone, ces pollutions provenant essentiellement de leur présence dans le soufre commercial. La synthèse des compositions vitreuses pour la caractérisation optique nécessite donc une étape préliminaire : la purification du soufre. Cette étape consiste à chauffer le produit commercial à 125°C sous vide dynamique durant douze heures, ceci permet d'éliminer les impuretés volatiles telles que les molécules H_2O et SO_x . Le soufre ainsi purifié est ensuite stocké puis pesé en boîte sèche. Le soufre est finalement purifié à nouveau par distillation au cours de la synthèse du verre : le montage de silice (figure II.1.) comporte un filtre dans lequel est introduit le soufre tandis que les autres éléments de départ sont directement introduits dans le tube réactionnel. Le montage est scellé sous vide une première fois (flèche 2, figure II.1.) et est

introduit dans un four présentant deux zones de chauffe (figure II.2.). Le soufre est chauffé et évaporé à 350°C sous vide statique puis se condense dans la zone froide (température ambiante) dans le tube réactionnel avec les autres produits de départ (Ge, In et Csl). Cette distillation permet d'éliminer d'autres impuretés moins volatiles que le soufre telles que la silice et le carbone. Le tube est scellé sous vide (flèche 3, figure II.2.) et introduit dans un four basculant.

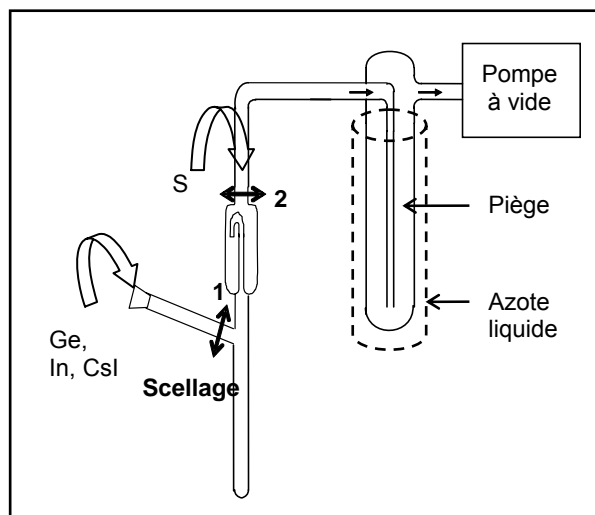


Figure II.1. : Montage de synthèse

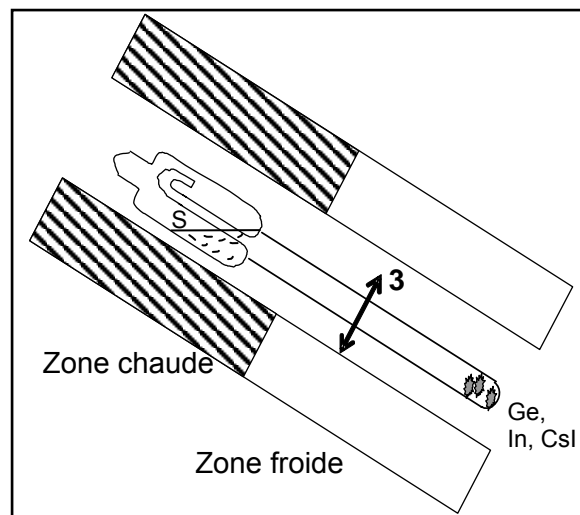


Figure II.2 : Distillation du soufre. Le tube est scellé après distillation en 3

Le mélange est chauffé et homogénéisé à 850°C pendant 6 heures. Enfin, la température est abaissée à 750°C après la phase de fusion afin de diminuer la pression de vapeur du bain fondu et de faciliter la trempe. Le verre est finalement recuit à une température voisine de sa température de transition vitreuse T_g , déterminée lors de l'exploration du domaine vitreux par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Cette dernière étape permet d'atténuer les contraintes mécaniques internes résiduelles provoquées lors de la trempe.

Un barreau de 20 g de verre est ainsi obtenu avec un diamètre de 20 mm. Il est ensuite coupé à l'aide d'une scie à fil diamantée afin d'obtenir des échantillons d'épaisseur variant de 1 à 5 mm. Ces échantillons sont finalement polis à l'aide de papier abrasif puis de poudre d'alumine (Al_2O_3) jusqu'à une taille de grain de 0,5 μm .

1.2. Domaine vitreux

Les verres obtenus dans le système $GeS_2-In_2S_3-Csl$ sont transparents dans le domaine visible, de couleur jaune à jaune-orangé. Un examen à l'œil nu a suffi à différencier les compositions vitreuses des compositions cristallisées. Le domaine vitreux dans le système $GeS_2-In_2S_3-Csl$ est représenté sur la figure II.3. Les compositions vitreuses sont obtenues à partir d'un bain fondu de 7g trempé de 850 à 20°C à la vitesse de 50°C/s environ. Un

domaine vitreux relativement large a été mis en évidence et des compositions vitreuses contenant jusqu'à 50% molaire de Csl ont pu être synthétisées.

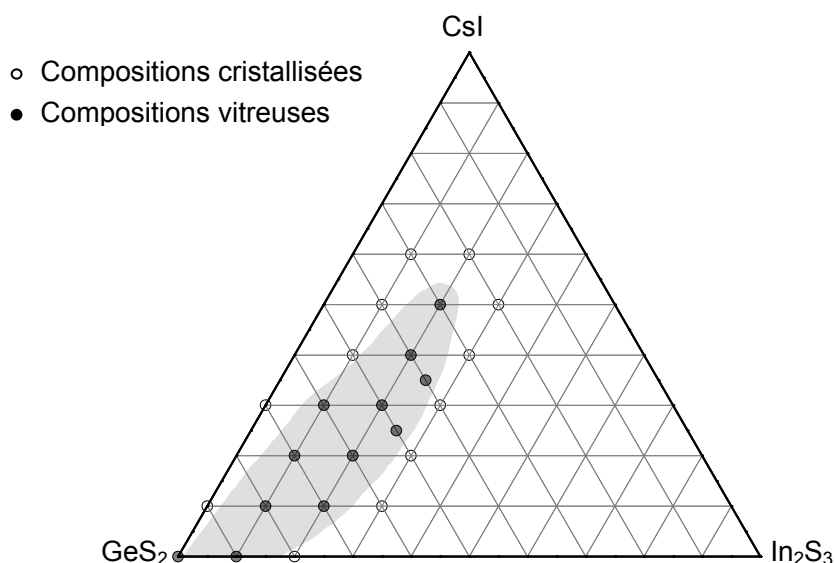


Figure II.3. : Domaine vitreux dans le système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-Csl}$

Par la suite, il nous est apparu nécessaire de synthétiser des verres dans le système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3$ pour mener à bien une étude structurale par spectroscopie de diffusion Raman. Nous avons alors pu obtenir des phases vitreuses dans ce système binaire en modifiant les conditions de synthèse : des verres ont pu être synthétisés partir d'un bain fondu de 2g trempé rapidement de 950 à 20°C à la vitesse de 50°C/s environ. Il a été possible d'obtenir du verre dans ces conditions jusqu'à une composition limite : 71,5 GeS_2 -28,5 In_2S_3 . Cette composition limite est en accord avec le domaine vitreux proposé par Boncheva-Mladenova *et al.* dans le système Ge-In-S [21]. Ces compositions vitreuses ayant été obtenues dans des conditions de synthèse différentes de celles appliquées lors de la détermination du domaine vitreux dans le système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-Csl}$, elles n'apparaissent pas sur la figure II.3..

1.3. Propriétés physico-chimiques

1.3.1. Analyse calorimétrique différentielle

Le verre est par définition un liquide figé. Il est caractérisé par sa température de transition vitreuse T_g qui se situe dans un domaine de température correspondant au passage de l'état solide à l'état liquide et correspond à une viscosité d'environ 10^{13} poises. C'est également un paramètre représentatif de la dimensionnalité du réseau vitreux ainsi que de la force des liaisons dans le matériau.

Le verre est un état métastable ; l'état stable du matériau est une phase cristallisée. La transition verre→cristal est possible et se produit à une température qu'on appelle température de cristallisation T_c . L'écart $\Delta T = T_c - T_g$ est alors un critère de stabilité thermique : plus ΔT est grand, plus le verre est thermiquement stable vis-à-vis de la cristallisation.

Les températures caractéristiques telles que la température de transition vitreuse T_g et la température d'initialisation de la cristallisation T_x des phases vitreuses ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC 2010, TA instrument). Les analyses ont été réalisées sur des morceaux massifs de verre d'une masse de l'ordre de 20 mg, chauffés jusqu'à 450°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. Elles ont été effectuées dans des creusets en aluminium sertis afin d'éviter tout dégagement gazeux lors du chauffage de l'échantillon. La figure II.4. montre un exemple d'analyse DSC réalisée sur un échantillon du verre 40GeS₂-30In₂S₃-30CsI. Dans la suite de ce manuscrit, les températures caractéristiques T_g et T_x ont été mesurées au début de chaque phénomène comme indiqué sur la figure II.4..

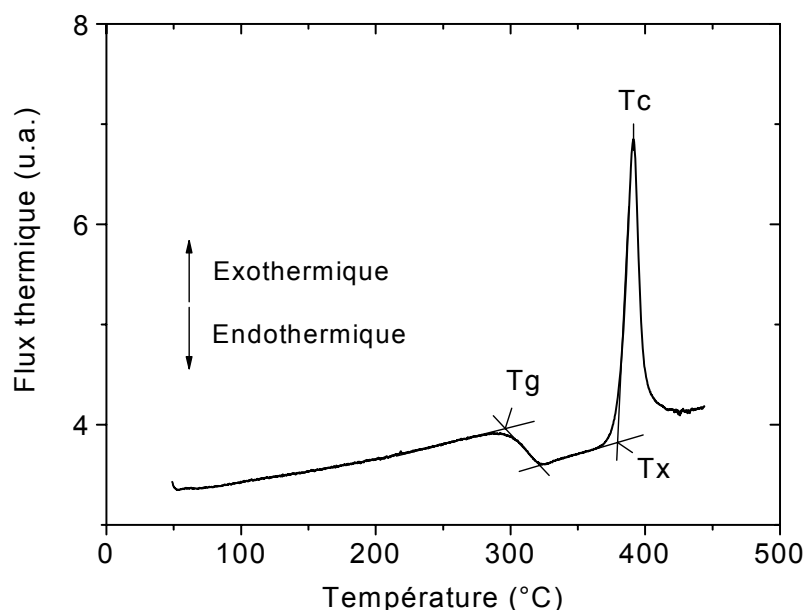


Figure II.4. : Analyse DSC d'un échantillon du verre 40GeS₂-30In₂S₃-30CsI

Les températures de transition vitreuse et d'initialisation de cristallisation de certaines compositions sont données dans le tableau II.1. Pour la majorité des compositions nous n'avons pas pu mesurer la température T_x .

Composition (%mol)			T _g (°C) ± 2°C	T _x (°C) ± 2°C	ΔT = T _x -T _g
GeS ₂	In ₂ S ₃	CsI			
100			490	/	/
90	10		410	/	/
80	10	10	341	/	/
70	20	10	337	/	/
70	10	20	336	/	/
60	20	20	321	/	/
60	10	30	317	/	/
50	20	30	302	/	/
40	30	30	299	380	81
40	20	40	266	/	/
30	20	50	221	271	50

Tableau II.1. : Températures de transition vitreuse (T_g) et de cristallisation (T_x) pour différentes compositions vitreuses du système GeS₂-In₂S₃-CsI dans le domaine de température analysé (25 à 450°C)

Comme le montre le tableau II.1., les températures de transition vitreuse des verres formés dans le système ternaire GeS₂-In₂S₃-CsI sont comprises entre 220 et 340°C. La différence ΔT entre la température d'initialisation de la cristallisation et la température de transition vitreuse (ΔT=T_x-T_g) a été calculée. Lorsque ΔT est supérieur à 100°C, le verre est considéré comme thermiquement stable. L'analyse thermique de la majorité des compositions ne présente pas de pics de cristallisation: cette observation montre donc la bonne stabilité thermique des verres obtenus dans ce système.

1.3.2. Analyse chimique

Par la suite, nous avons limité notre étude à la caractérisation des phases vitreuses les plus stables. Elles se situent au centre du domaine vitreux du système GeS₂-In₂S₃-CsI et ont pour composition (80-x)GeS₂-20In₂S₃-xCsI, où x= 10, 20, 30 et 40 %mol. L'analyse chimique des verres (100-x)GeS₂-xIn₂S₃ a également été effectuée en vue de l'étude structurale par spectroscopie de diffusion Raman.

Un dosage a été réalisé afin de connaître la stœchiométrie réelle de chacune des compositions par microscopie électronique à balayage couplé d'un système d'analyse. Ce dernier équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) permet d'analyser la surface des échantillons sur une profondeur d'environ 1 μm. Cette technique d'analyse permet de mesurer le pourcentage atomique (%at exp.) pour chaque élément constituant le verre avec une précision de 0,5%. Leur pourcentage atomique théorique a également été calculé (%at cal.). Ces résultats sont donnés dans le tableau II.2..

Composition (%mol)			Ge (%at)		In (%at)		S (%at)		I (%at)		Cs (%at)	
GeS ₂	In ₂ S ₃	CsI	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
80	20		27,1	23,5	11,4	11,8	61,5	64,7				
77,5	22,5		25,8	22,5	12,4	13,0	61,8	64,5				
75	25		24,8	21,4	13,7	14,3	61,5	64,3				
71,5	28,5		22,9	20,0	15,3	16,0	61,8	64,0				
70	20	10	24,0	21,2	11,9	12,1	58,5	60,6	2,8	3,0	2,8	3,0
60	20	20	21,7	18,7	12,2	12,5	54,4	56,2	6,0	6,3	5,7	6,3
50	20	30	18,4	16,1	13,0	12,9	50,2	51,6	9,4	9,7	9,0	9,7
40	20	40	14,7	13,3	13,8	13,3	45,2	46,8	13,2	13,3	13,1	13,3

Tableau II.2. : Composition chimique de différents verres du système GeS₂-In₂S₃-CsI obtenue par analyse EDS

On peut noter que la composition réelle des verres diffère systématiquement de la stœchiométrie. Un déficit en soufre ainsi qu'un excédent en germanium sont toujours observés. Ce phénomène peut s'expliquer par les différences de pression de vapeur de chaque élément à la température de trempe. Un déficit de 1 à 3 % en soufre est classiquement observé dans la plupart des systèmes sulfures que nous avons synthétisés. Cependant, nous avons pu observer que ces différences à la composition calculée sont constantes d'une synthèse à une autre. La technique de synthèse que nous avons décrite dans le paragraphe 1.1.2. est une technique reproductible pour la fabrication de verres de chalcogénures.

1.3.3. Coefficient de dilatation α

Les coefficients de dilatation des verres (80-x)GeS₂-20In₂S₃-xCsI, où x= 10, 20, 30 et 40 %mol ont été calculés par analyse thermodilatométrique (TMA 2940, TA instrument). Les analyses ont été réalisées sur des échantillons cylindriques à faces parallèles et polies de 10 mm de diamètre et de 5 mm de hauteur, chauffés jusqu'à 250°C sous argon avec une vitesse de montée en température de 2°C/min et soumis à une force de 0,05 N. L'allongement des échantillons a été enregistré à l'aide d'un capteur de déplacement de silice. Les coefficients de dilatation ont été calculés pour un intervalle de température de 50 à 225°C pour chaque échantillon.

Les résultats du calcul du coefficient de dilatation α des verres du système (80-x)GeS₂-20In₂S₃-xCsI, où x= 10, 20, 30 et 40 %mol sont donnés dans le tableau II.3. La figure II.6. représente simultanément l'évolution de la température de transition vitreuse T_g et du coefficient de dilatation α en fonction du pourcentage molaire de CsI introduit.

x (%mol)	$\alpha \times 10^7 \text{ (K}^{-1}\text{)}$ $\pm 5 \times 10^7 \text{ (K}^{-1}\text{)}$
10	161
20	196
30	237
40	271

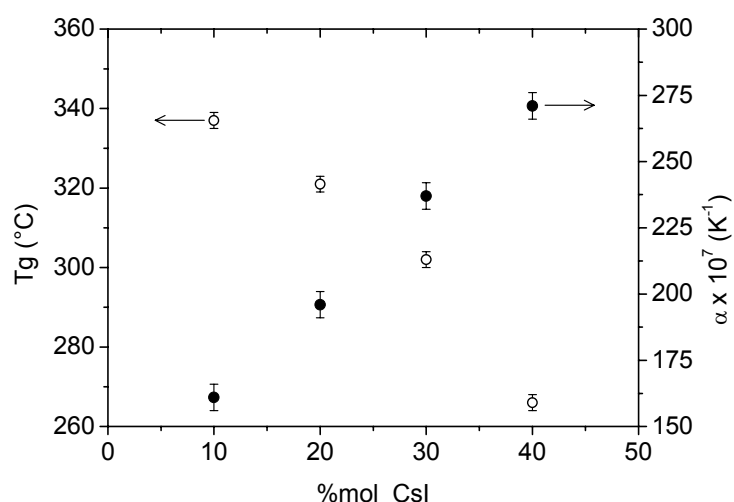


Tableau II.3.: Coefficient de dilatation α des verres (80-x)GeS₂-20In₂S₃-xCsI

Figure II.5.: Evolution de la température de transition vitreuse Tg et du coefficient de dilatation α en fonction du pourcentage molaire de CsI introduit

On observe une augmentation continue du coefficient de dilatation des verres du système (80-x)GeS₂-20In₂S₃-xCsI lorsque x augmente. Parallèlement, on observe une baisse de leur température de transition vitreuse. Ces résultats nous indiquent que la substitution de GeS₂ par CsI entraîne une diminution de la dimensionnalité du réseau vitreux avec un nombre décroissant d'atomes de soufre pontants et un nombre croissant d'atomes d'iode non pontants. L'addition d'iode dans le réseau vitreux entraîne la rupture de certaines liaisons M-S au profit de la formation de liaisons terminales M-I, où M représente un atome de germanium ou d'indium. Ceci provoque des interruptions dans le réseau vitreux et par conséquent la création d'une structure ouverte. Ce phénomène a déjà été observé dans les verres du système GeS₂-Ga-I [14]. Les ions césium, modificateurs de réseau, peuvent alors occuper les volumes libres du réseau.

1.3.4. Masse volumique ρ

Le procédé de détermination de la masse volumique ρ que nous avons utilisé est basé sur le principe d'Archimède, la masse des échantillons a été mesurée dans l'air et dans le tétrachlorure de carbone CCl₄. Les résultats du calcul de la masse volumique des verres (80-x)GeS₂-20In₂S₃-xCsI, où x= 10, 20, 30 et 40 %mol sont reportés dans le tableau II.4. La figure II.6. représente l'évolution de la masse volumique ρ en fonction du pourcentage molaire de CsI introduit.

x (%mol)	ρ (g/cm ³) ± 0.01 g/cm ³
10	3,37
20	3,46
30	3,54
40	3,62

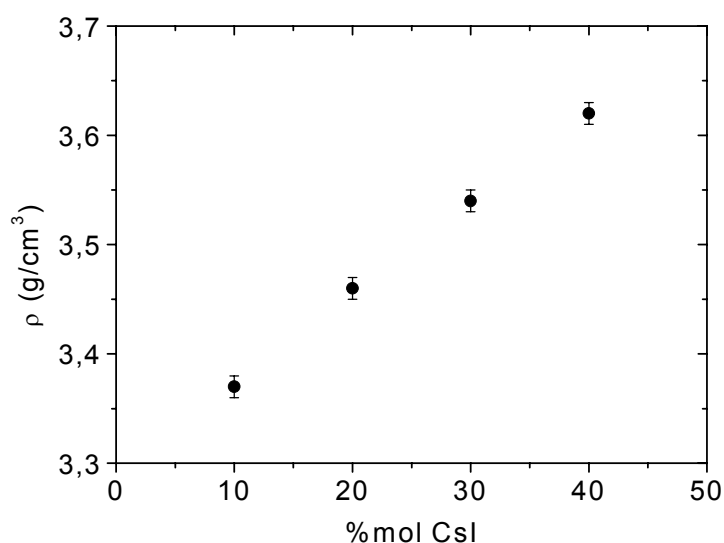


Tableau II.4.: Masse volumique des verres (80-x) GeS₂-20In₂S₃-xCsI

Figure II.6.: Evolution de la masse volumique ρ en fonction du pourcentage molaire de CsI introduit

On observe une augmentation de la masse volumique du verre continue avec la substitution progressive de GeS₂ par CsI. La densité des verres est gouvernée par la masse atomique des constituants du verre mais aussi par leur organisation structurale. Aussi, la grande variation de masse molaire (M (CsI) = 259,81g/mol, M (GeS₂) = 136,71 g/mol) doit être prédominante par rapport la diminution de réticulation du réseau induite suite à l'introduction de CsI.

1.4. Propriétés optiques linéaires

1.4.1. Transmission optique dans les domaines visible et proche infrarouge

Les spectres de transmission des verres (80-x)GeS₂-20In₂S₃-xCsI, où x= 0, 10, 20, 30 et 40 %mol, ont été enregistrés dans le domaine visible et proche infrarouge (vis-pIR) à l'aide d'un spectromètre double faisceau (Varian Cary 5). Ils ont été enregistrés à partir d'échantillons à faces parallèles et polies de 5 mm d'épaisseur et sont représentés dans la figure II.7..

La limite de transmission aux courtes longueurs d'onde des verres du système GeS₂-In₂S₃-CsI se situe dans le domaine visible autour de 500 nm. Elle est due à l'absorption de l'onde électromagnétique par les électrons du réseau.

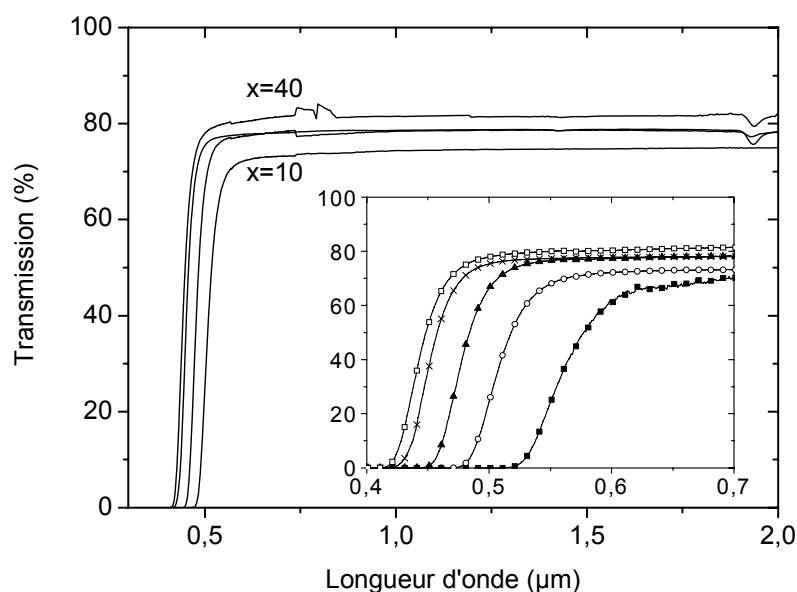


Figure II.7. : Spectres de transmission vis-PIR des verres $(80-x)\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}x\text{CsI}$, où $x = 0$ (■), 10 (○), 20 (▲), 30 (×) et 40 %mol (□)

Les longueurs d'onde de coupure des verres $(80-x)\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}x\text{CsI}$, où $x = 0, 10, 20, 30$ et 40 %mol, sont données dans le tableau II.5. ainsi que leur correspondance en énergie, elles sont définies pour un coefficient d'absorption de chaque matériau égal à 10 cm^{-1} .

x (mol%)	λ_c (nm)	E_{opt} (eV)
	$\lambda_c \pm 3\text{ nm}$	$E_{\text{opt}} \pm 0,01\text{ eV}$
0	551	2,25
10	502	2,47
20	472	2,63
30	448	2,77
40	437	2,84

Tableau II.5. : Longueur d'onde de coupure et énergie associée des verres $(80-x)\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}x\text{CsI}$, où $x = 0, 10, 20, 30$ et 40 %mol

On observe un déplacement de la longueur d'onde de coupure vers les plus courtes longueurs d'onde lorsque le pourcentage molaire de CsI augmente. Ce phénomène peut être expliqué par l'introduction dans la matrice vitreuse d'iode et par son électronégativité relativement élevée qui réduit la délocalisation des électrons dans le verre. Par conséquent l'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction augmente et la longueur d'onde de coupure associée à l'énergie de cette bande interdite diminue de façon continue avec l'introduction de CsI.

1.4.2. Transmission optique dans le domaine infrarouge moyen

Les spectres de transmission des verres $(80-x)\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-x\text{CsI}$, où $x= 10, 20, 30$ et 40 %mol, ont été enregistrés dans le domaine infrarouge moyen (mIR) à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier (Brucker). Ils ont été enregistrés à partir d'échantillons à faces parallèles et polies de 5 mm d'épaisseur et sont représentés dans la figure II.8..

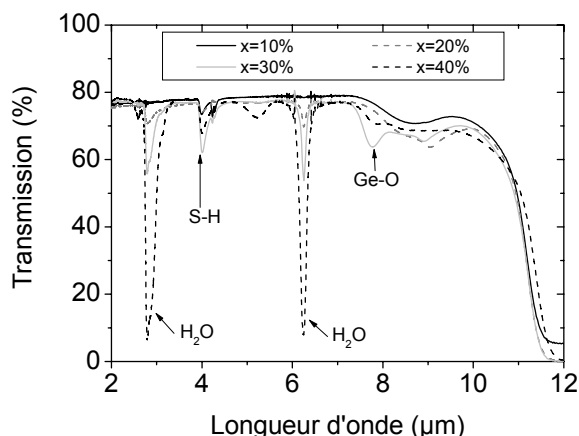


Figure II.8. : Spectre de transmission mIR des verres $(80-x)\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-x\text{CsI}$, où $x= 10, 20, 30$ et 40 %mol

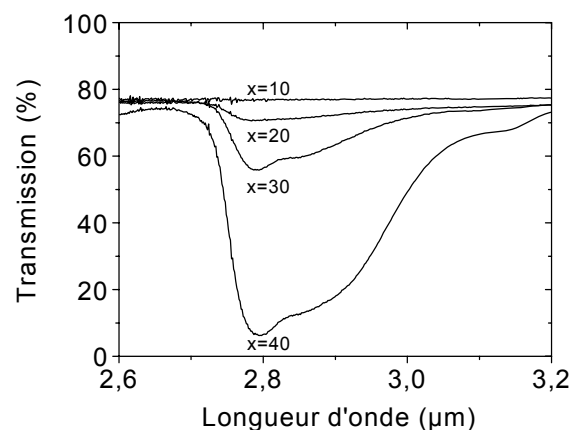


Figure II.9. : Bandes d'absorption liées à la présence d'eau dans les verres $(80-x)\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-x\text{CsI}$, où $x= 10, 20, 30$ et 40 mol%

La coupure infrarouge de ces verres ne montre pas de changement appréciable suivant la proportion en CsI. La limite de transmission aux grandes longueurs d'onde des verres du système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ se situe dans le domaine infrarouge moyen autour de $11\text{ }\mu\text{m}$ pour des échantillons de 5 mm d'épaisseur. Elle est essentiellement due à l'absorption de l'onde électromagnétique par les harmoniques des modes de vibration du réseau – dite absorption multiphonon - telles que les vibrations des liaisons Ge-S ou In-S. Les vibrations de la liaison Ge-O ($12,7\text{ }\mu\text{m}$) peuvent également y contribuer. Un épaulement est visible à environ $9\text{ }\mu\text{m}$ et peut être également attribué au processus d'absorption multiphonon.

Ces spectres nous montrent également, malgré les précautions prises lors de la synthèse, des bandes d'absorption parasites dues à la présence d'eau et d'oxygène. On observe en effet une large bande d'absorption à environ $3\text{ }\mu\text{m}$ (figure II.9.) : elle est le résultat du recouvrement de trois bandes liées à la présence d'eau dans le verre. On peut noter la présence de bandes d'absorption situées à $2,79$ et $2,83\text{ }\mu\text{m}$ attribuées à la vibration de la molécule d'eau. Une bande située à $3,11\text{ }\mu\text{m}$ est également visible et on peut l'associer à une combinaison de vibrations du groupement S-H dont la bande d'absorption liée à sa vibration fondamentale est située à $4,01\text{ }\mu\text{m}$ [22]. On peut penser que la bande de vibration

fondamentale du groupement O-H est également présente à 2,92 μm . Les bandes d'absorption liées à la présence d'impuretés dans les verres du système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-Csl}$ ont été répertoriées dans le tableau II.6. et attribuées à des liaisons ou des entités vibrant à ces longueurs d'onde [22].

Longueur d'onde (μm)	Liaison ou groupement associé
2,79	H_2O
2,83	H_2O
2,92	O-H (fondamentale)
3,11	S-H (combinaison)
4,01	S-H (fondamentale)
6,32	H_2O
7,9	Ge-O
12,7	Ge-O

Tableau II.6. : Longueur d'onde et origine des bandes d'absorption parasites observées sur le spectre de transmission de verres du système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-Csl}$

On observe un accroissement de l'intensité des bandes d'absorption liées la présence d'eau (à environ 3 μm , 4,01 et 6,32 μm) lorsque le pourcentage molaire de Csl augmente (cf figure II.9.). Ce phénomène peut être expliqué d'une part par la présence d'eau dans le produit commercial Csl, hygroscopique, d'autre part par une sensibilité croissante des verres à l'humidité lorsque le taux de Csl augmente. Nous avons par la suite mis en évidence la sensibilité de nos matériaux vis-à-vis de l'eau.

1.4.3. *Mise en évidence de la sensibilité des verres à l'humidité*

La sensibilité à l'humidité des verres du système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-Csl}$ a été mise en évidence en étudiant la durabilité vis-à-vis de l'eau du verre de composition $60\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}20\text{Csl}$. Un échantillon d'une épaisseur de 1 mm environ a été immergé dans l'eau distillée à température ambiante sous agitation durant plusieurs jours. Un spectre de transmission mIR a été enregistré avant l'immersion ($t=0$ h), puis plusieurs spectres ont été enregistrés après différents temps d'immersion (figure II.10.) afin de suivre l'évolution de la bande d'absorption située à environ 3 μm associée à la présence d'eau dans le verre (figure II.11.).

On observe une nette croissance de l'intensité des bandes d'absorption liées aux vibrations du groupement O-H et de la molécule H_2O avec le temps d'immersion. Ce processus d'hydrolyse est vraisemblablement dû à l'échange ionique $\text{I}^- \leftrightarrow \text{OH}^-$ entre les ions iodures présents dans le verre et les ions hydroxyles de l'eau. On observe également une chute de la transmission après soixante-douze heures d'exposition à l'eau accompagnée d'un aspect

opalescent de la surface de l'échantillon. Ce phénomène s'explique par la dévitrification du matériau et la présence de microcristaux qui entraîne des pertes dues à la diffusion de la lumière.

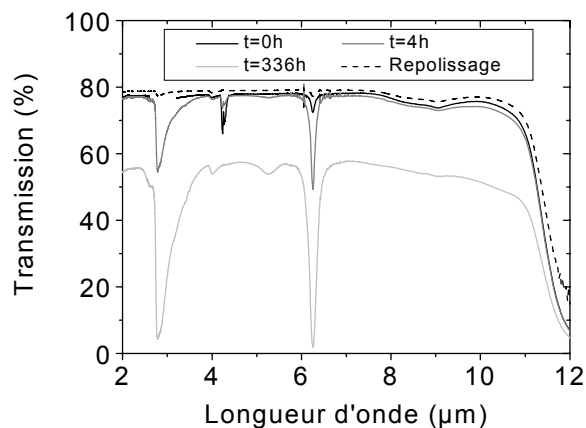


Figure II.10. : Spectre de transmission mIR du verre $60\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}20\text{CsI}$ après immersion dans l'eau à 20°C pendant différentes durées

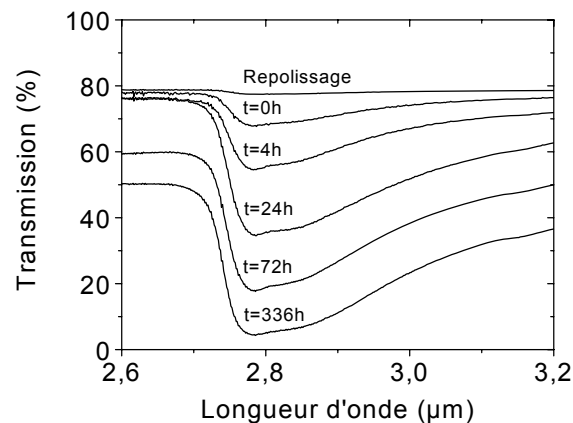


Figure II.11. : Bande d'absorption liée à la vibration de la molécule H_2O dans le verre $60\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}20\text{CsI}$ après immersion dans l'eau à 20°C pendant différentes durées

Après un léger polissage (environ $10\text{ }\mu\text{m}$), l'échantillon retrouve son aspect vitreux et son spectre de transmission mIR ne présente plus les bandes d'absorption induite par son hydrolyse (figure II.11.). Le processus de corrosion est donc limité à la surface. Il se produit également lors de l'exposition prolongée de l'échantillon à l'humidité de l'air et est d'autant plus important que le verre est riche en iodure de césium. Ce phénomène reste lent et les échantillons stockés à l'air ne présentent pas de signe de dévitrification plusieurs mois après leur synthèse. Cependant par précaution, les échantillons destinés à la caractérisation optique ont été stockés en atmosphère sèche après leur polissage.

1.4.4. Indice de réfraction linéaire

Les indices de réfraction des verres $(80\text{-}x)\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}x\text{CsI}$, où $x= 10, 20$ et $30\text{ }\%\text{mol}$ ont été mesurés au Laboratoire des Fluorures de l'Université du Mans en collaboration avec Claire Duverger, en utilisant la technique du couplage de prisme sur des échantillons d'environ 1 mm d'épaisseur aux longueurs d'ondes de $633, 1304$ et 1540 nm .

Les résultats des mesures des indices de réfraction sont donnés dans le tableau II.7..

x (%mol)	n ± 0,001		
	λ = 633 nm	λ = 1304 nm	λ = 1540 nm
10	2,204	2,126	2,120
20	2,130	2,062	2,055
30	2,068	2,004	2,000

Tableau II.7. : Indice de réfraction linéaire n des verres (80-x)GeS₂-20In₂S₃-xCsI, où x= 10, 20 et 30 %mol, mesuré à λ= 633, 1304 et 1540 nm

Les indices de réfraction mesurés dans le système GeS₂-In₂S₃-CsI sont inférieurs à ceux mesurés dans le système Ge-In-S, compris entre 2,27 et 2,57 [20]. Une décroissance de l'indice de réfraction est également observée pour les verres du système (80-x)GeS₂-20In₂S₃-xCsI lorsque x augmente. L'indice de réfraction d'un verre est directement proportionnel à sa susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}$, elle-même proportionnelle à la polarisabilité macroscopique du matériau. Selon une approche très simplificatrice, la polarisabilité macroscopique d'un verre peut être appréhendée en considérant la sommation des polarisabilités par unité de volume de l'ensemble des ions constituant la matrice vitreuse. Ne prenant en compte ni l'environnement local des atomes ni la nature fortement covalente des liaisons dans les verres de chalcogénures, cette approche empirique ne permet évidemment que d'estimer l'évolution de l'indice de réfraction linéaire en considérant celle de la polarisabilité macroscopique suivant la variation de proportion des différents constituants du verre.

x (%mol)	Densité atomique x 10 ⁻²² (cm ⁻³)				
	Ge	In	S	I	Cs
10	0,85	0,42	2,08	0,10	0,10
20	0,72	0,41	1,82	0,19	0,21
30	0,57	0,41	1,57	0,28	0,29

Tableau II.8. : Densité atomique de chaque élément, calculée à partir des pourcentages molaires réels déterminés par analyse EDS

Dans le cas des verres du système GeS₂-In₂S₃-CsI, la substitution du composé GeS₂ par le composé CsI entraîne une baisse importante du nombre d'atomes de soufre par unité de volume (tableau II.8.). Du fait de la polarisabilité α élevée des ions S²⁻ ($\alpha = 10,2 \times 10^{-24}$ cm³) et dans l'approximation d'un composé essentiellement ionique, la diminution de la densité du soufre induit par conséquent une baisse de la polarisabilité globale du matériau, non compensée par l'augmentation du nombre d'ions I⁻ et Cs⁺ par unité de volume, de polarisabilité relativement élevée ($\alpha(I^-) = 7,1 \times 10^{-24}$ cm³ et $\alpha(Cs^+) = 2,42 \times 10^{-24}$ cm³ [6]). L'effet de la polarisabilité des entités « Ge⁴⁺ » et « In³⁺ » sur la valeur de l'indice de réfraction peut

être quant à lui négligé compte tenu du faible rayon ionique de ces deux cations. Dans ces conditions, la substitution du composé GeS_2 par CsI semble donc être responsable de la diminution de l'indice de réfraction des verres étudiés. Ce phénomène a d'ailleurs déjà été observé dans les verres de chalco-halogénures du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdCl}_2$ [18].

1.4.5. Loi de Cauchy

Les mesures expérimentales des indices de réfraction nous ont permis de tracer les droites correspondant à la loi de Cauchy pour les verres $(80-x)\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}x\text{CsI}$, où $x = 10, 20$ et 30 \%mol , décrivant la variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde selon l'expression :

$$n = n_0 + \frac{A}{\lambda^2} \quad (\text{II.1.})$$

n : indice de réfraction linéaire

λ : longueur d'onde

n_0, A : constantes

Les points expérimentaux correspondant à la fonction $n = f(1/\lambda^2)$ pour les trois compositions sont représentés dans la figure II.12. ainsi que leur régression linéaire.

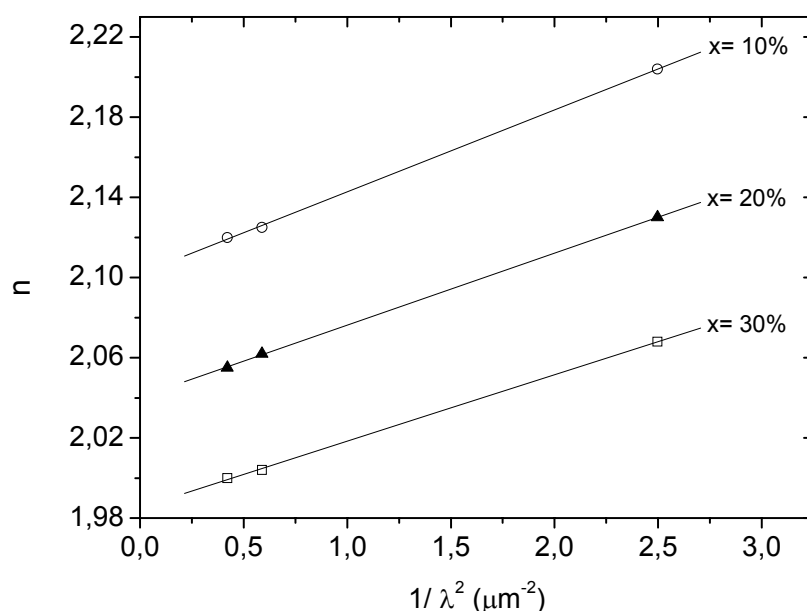


Figure II.12. : Loi de Cauchy pour les verres $(80-x)\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}x\text{CsI}$, où $x = 10$ (\circ), 20 (\blacktriangle) et 30 (\square) %mol

Les régressions linéaires du type $n = n_0 + \frac{A}{\lambda^2}$ obtenues à partir des points expérimentaux nous ont permis de déterminer les constantes n_0 et A pour les verres $(80-x)\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-x\text{CsI}$, où $x= 10, 20$ et 30 %mol et par conséquent la loi Cauchy s'écrit pour ces trois compositions (λ représente la longueur d'onde en micromètres) :

$$\checkmark \text{ Verre } 70\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-10\text{CsI} : \quad n = 2,102 + \frac{0,041}{\lambda^2} \quad (\text{II.2.})$$

$$\checkmark \text{ Verre } 60\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-20\text{CsI} : \quad n = 2,040 + \frac{0,036}{\lambda^2} \quad (\text{II.3.})$$

$$\checkmark \text{ Verre } 50\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-30\text{CsI} : \quad n = 1,985 + \frac{0,033}{\lambda^2} \quad (\text{II.4.})$$

1.4.6. Longueur de cohérence

Les lois de Cauchy déterminées dans le paragraphe précédent nous ont permis de calculer les indices de réfraction des verres $(80-x)\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-x\text{CsI}$, où $x= 10$ et 30 %mol aux longueurs d'onde de l'onde de pompe et de l'onde de second harmonique lors de la génération de second harmonique. En effet, l'erreur réalisée sur le calcul de l'indice de réfraction grâce à la loi de Cauchy est maximale lorsque l'absorption du matériau augmente, c'est-à-dire pour des longueurs d'onde proches de la longueur d'onde de coupure. Lors de l'expérience des franges de Maker, la longueur d'onde fondamentale est suffisamment éloignée pour nous permettre d'estimer que cette erreur est négligeable.

Ces valeurs d'indices de réfraction linéaires nous ont permis de calculer les longueurs de cohérence pour ces deux compositions dont les propriétés optiques non linéaires d'ordre deux ont été étudiées par la suite. Leur longueur de cohérence a en effet été calculée à l'aide de la formule donnée par l'équation I.23. :

$$L_c = \frac{\lambda_{\omega}}{4 \cdot (n_{2\omega} - n_{\omega})}$$

Les indices de réfractions des verres $(80-x)\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-x\text{CsI}$, où $x= 10$ et 30 %mol, sont donnés dans le tableau II.9., ainsi que leur longueur de cohérence pour une longueur d'onde de l'onde de pompe $\lambda= 1904$ nm.

Composition	n	n	Lc (μm)
	$\lambda_{\omega} = 1904 \text{ nm}$	$\lambda_{2\omega} = 952 \text{ nm}$	
70GeS ₂ -20In ₂ S ₃ -10CsI	2,113	2,147	14,0
50GeS ₂ -20In ₂ S ₃ -30CsI	1,994	2,021	17,6

Tableau II.9. : Indices de réfraction linéaires et longueur de cohérence des verres (80-x)GeS₂-20In₂S₃-xCsI, où x= 10 et 30 %mol pour une longueur d'onde de l'onde fondamentale $\lambda = 1904 \text{ nm}$

2. Etude structurale : étude par spectroscopie Raman

2.1. Introduction

L'étude structurale du verre GeS_2 par spectroscopie Raman a été menée en 1974 par Lucovsky *et al.* [23]. Cette étude repose sur un modèle de solide covalent. L'étude structurale du verre $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$ [24], composition proche de GeS_2 , avait précédemment montré que le germanium était situé au centre d'un tétraèdre formé par 4 atomes de soufre et que ces tétraèdres se connectaient les uns aux autres par les sommets et formaient ainsi un réseau tridimensionnel. Dans l'hypothèse d'une molécule GeS_4 isolée, quatre modes de vibration sont principalement visibles en spectroscopie de diffusion Raman [25]. Deux modes correspondent à des vibrations d'élongation du tétraèdre $[\text{GeS}_4]$: le mode d'élongation symétrique ν_1 (342 cm^{-1}), prédominant, et le mode d'élongation antisymétrique ν_3 (388 cm^{-1}). Deux autres modes correspondent à des vibrations de déformation du tétraèdre $[\text{GeS}_4]$: le mode de déformation symétrique ν_2 (114 cm^{-1}) et le mode de déformation antisymétrique ν_4 (147 cm^{-1}). La figure II.13. représente ces modes de vibration.

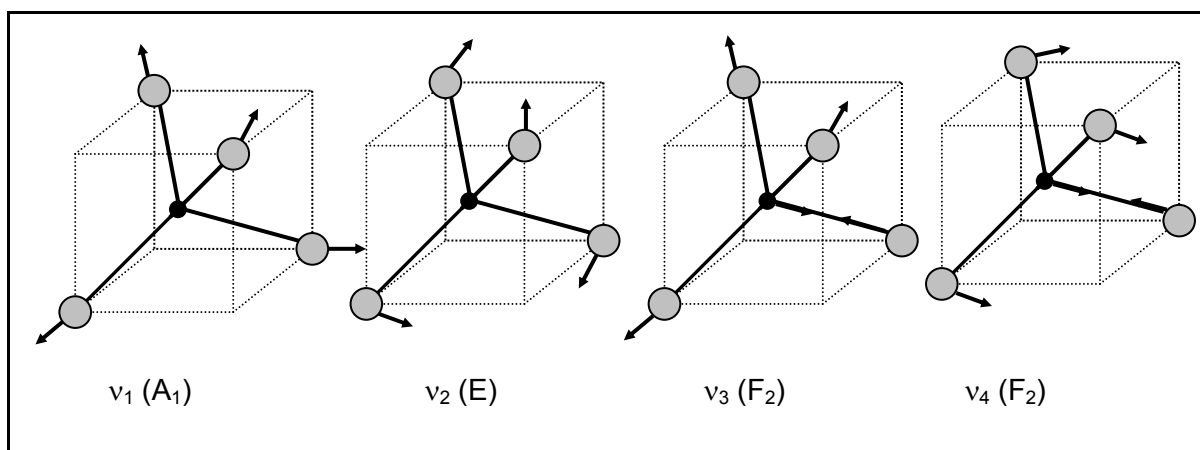


Figure II.13. : Modes de vibrations associées à une molécule $[\text{MX}_4]$ de symétrie tétraédrique

Pourtant le spectre Raman du verre GeS_2 semble plus complexe : tout d'abord seules les modes de vibration associés aux modes ν_1 et ν_3 sont essentiellement visibles (figure II.15.). Le mode ν_3 correspondant à une vibration antisymétrique apparaît généralement comme contribuant au fond continu entre 370 cm^{-1} et 430 cm^{-1} . Il est mieux résolu sur un spectre Raman polarisé HV et est situé vers 385 cm^{-1} [32]. La formation tridimensionnelle du réseau vitreux entraîne l'apparition de nouveaux modes de vibration. Tout d'abord l'interaction intermoléculaire entre les tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ induit la présence de nouveaux modes dans le spectre Raman. De plus, il apparaît que le réseau un assemblage des tétraèdres se connectant les uns aux autres par leurs sommets (cf figure II.14.). Finalement on ne peut pas

exclure une association de ces entités les unes aux autres, en faible proportion, par arête commune comme le suggèrent Sugaï *et al.* [26].

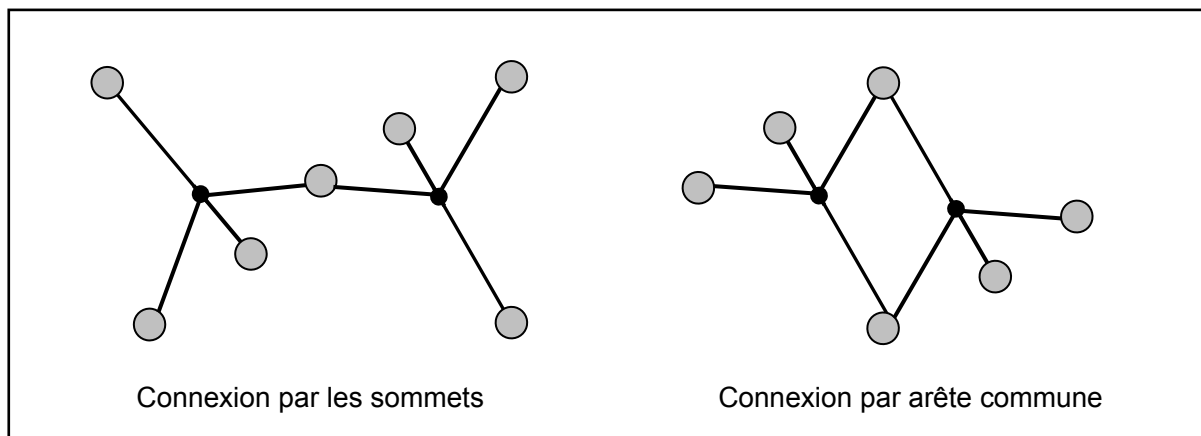


Figure II.14. : Assemblage tridimensionnel des tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ dans le verre GeS_2

Ainsi un épaulement de forte intensité - dont l'origine est controversée - est observé vers 369 cm^{-1} . Il est attribué au mode « compagnon » du mode ν_1 associé à l'ordre à moyenne distance. Ce mode ν_1^c est souvent considéré comme un mode d'élongation symétrique des tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ liés entre eux par une arête commune [26]. Un épaulement peut être observé à environ 433 cm^{-1} [23], généralement associé à la vibration de la liaison Ge-S dans le groupement $\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3$, association de deux tétraèdres connectés par les sommets.

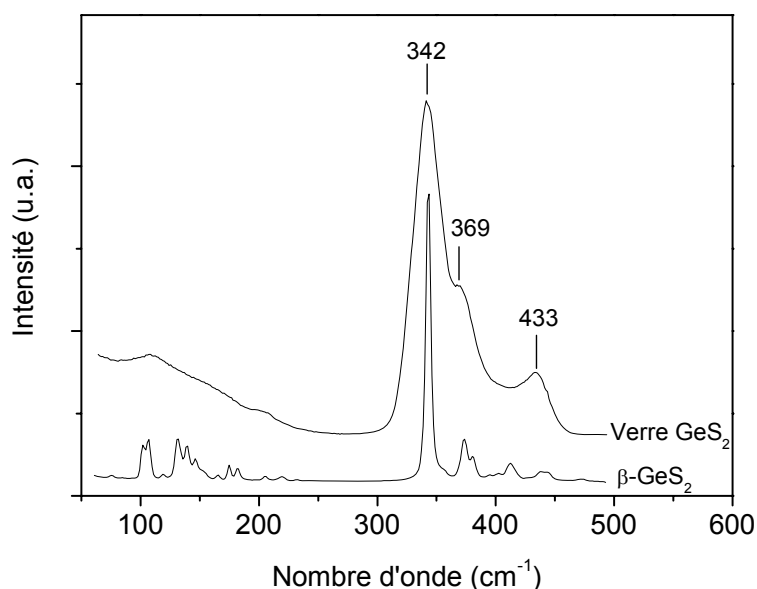


Figure II.15. : Spectre de diffusion Raman du verre GeS_2 et du composé $\beta\text{-GeS}_2$

Présente essentiellement dans les verres du système $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ riches en germanium où $x < 0,67$, une bande vers $250\text{-}260\text{ cm}^{-1}$ de faible intensité peut éventuellement être observée. Due à une fluctuation de composition, cette dernière est associée à la vibration d'élongation de la liaison homopolaire Ge-Ge dans les unités $\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3$ [23,27]. A l'inverse un pic peut être visible à 485 cm^{-1} associé à la vibration de la liaison S-S observable distinctement dans les verres du système $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ riches en soufre où $x > 0,67$.

Parallèlement, la structure des verres du système Ge-S-I a été étudiée simultanément par deux équipes selon une approche différente : tout d'abord en suivant les stœchiométries $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70-z}\text{I}_z$ ($z \leq 35$) et $\text{Ge}_x\text{S}_{80-x}\text{I}_{20}$ ($25 \leq x \leq 35$) [28] ; et en considérant les composés GeS_2 et GeS_3 avec un taux croissant en I (5-20%at.) tout en respectant le rapport Ge/S [29]. Ces deux études montrent que l'introduction d'iode dans le réseau vitreux entraîne l'apparition de nouvelles bandes de vibration liées à la formation de nouveaux groupements tétraédriques dans la structure tels que les groupements $[\text{GeI}_3]$, $[\text{GeI}_2\text{S}_2]$ et $[\text{GeI}_3\text{S}]$ voire $[\text{GeI}_4]$ pour Koudelka *et al.* [28]. Le réseau vitreux est alors formé d'entités $[\text{GeS}_4]$ et $[\text{GeI}_x\text{I}_{4-x}]$ connectées entre elles par des atomes de soufre pontants. Le tableau récapitulatif II.10. donne les fréquences des bandes observées sur le spectre Raman des verres Ge-S-I avec une attribution de bande divergente d'une équipe à l'autre.

Bande de vibration (cm^{-1})	Groupement associé	
	Koudelka <i>et al.</i> [28]	Heo <i>et al.</i> [29]
95 (100-108)	$\delta_S \text{GeI}_2 (\text{GeI}_2\text{S}_2)$	$\delta_S \text{Ge-I}_3 (\text{GeI}_3\text{S})$
148	$\nu_S \text{GeI}_4$	
185 (201)	$\nu_S \text{GeI}_3 (\text{GeI}_3\text{S})$	$\nu_S \text{GeI} (\text{GeI}_2\text{S}_2 \text{ et } \text{GeI}_3\text{S})$
220-230	$\nu_S \text{GeI}_2 (\text{GeI}_2\text{S}_2)$	$\nu_S \text{GeI}_3 (\text{GeI}_3\text{S})$
239		$\nu_A \text{GeI}_2 (\text{GeI}_2\text{S}_2)$
250-260	$\nu_S \text{GeI} (\text{GeI}_3\text{S})$	$\nu_A \text{GeI}_3 (\text{GeI}_3\text{S})$

Tableau II.10. : Fréquence et attribution des bandes de vibration observées dans le spectre Raman des verres du système Ge-S-I (S : symétrique, A : antisymétrique)

2.2. Conditions expérimentales

Les spectres Raman des verres du système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ ont été initialement enregistrés au National Institute for Materials Science de Tsukuba (NIMS-AML, Japon) à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier (Brucker) ayant pour source un laser Nd :YAG (1064 nm). Cette longueur d'onde est particulièrement appropriée pour les verres de sulfures car en dehors de toute résonance, elle permet d'éviter une altération du matériau sous irradiation laser. Néanmoins, l'enregistrement des spectres ($190\text{-}550\text{ cm}^{-1}$) limitait

l'exploration des modes de vibration associés à l'introduction d'iode dont les changements les plus prononcés se situent essentiellement dans la région entre 100 cm^{-1} et 260 cm^{-1} .

Grâce à une collaboration avec Alain Moréac du laboratoire GMCM de l'Université de Rennes 1, les spectres ont pu être enregistrés avec un micro-spectromètre Raman entre 65 et 525 cm^{-1} . La source excitatrice est issue d'un laser titane :saphir émettant à 775 nm de puissance en sortie laser de $300/400\text{ mW}$ pour une durée d'acquisition de 30 s . Les spectres ont été calibrés systématiquement par rapport à la position du pic (321 cm^{-1}) du silicium.

2.3. Résultats

2.3.1. Verres du système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3$

A notre connaissance, le système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3$ n'a pas été exploré en diffusion Raman et nous n'avons pu trouver de référence sur les modes de vibration pour des verres contenant du sulfure d'indium. Il nous est apparu intéressant de les étudier afin de les comparer aux spectres du système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$. La figure II.16. représente les spectres Raman des verres de composition $(100-x)\text{GeS}_2\text{-}x\text{In}_2\text{S}_3$, où $x = 20, 22,5, 25$ et $28,5\text{ \%mol}$.

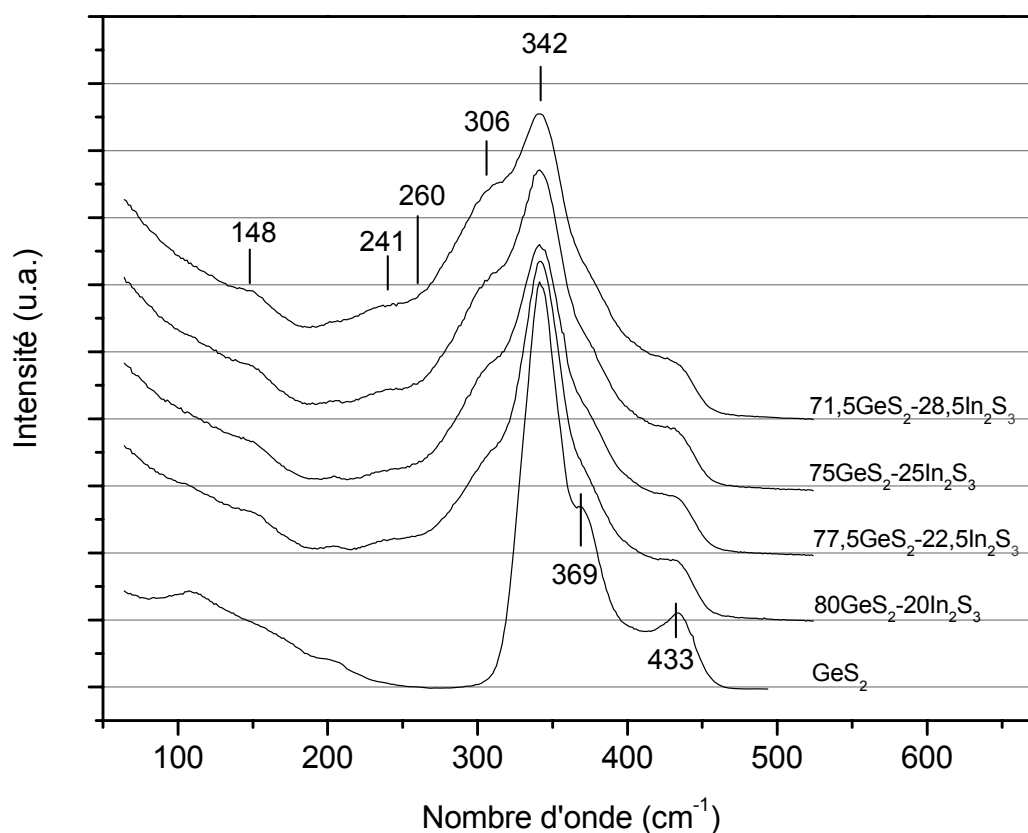


Figure II.16. : Spectre Raman des verres $(100-x)\text{GeS}_2\text{-}x\text{In}_2\text{S}_3$ et du verre GeS_2

Les spectres de diffusion Raman représentés sont dominés par la présence d'une large bande s'étendant de 260 à 450 cm^{-1} . Cette bande est le résultat du recouvrement de plusieurs pics : certains d'entre eux (342, 369 et 433 cm^{-1}) ont été observés dans le spectre Raman du verre GeS_2 et identifiés dans le paragraphe 2.1. De plus, les résultats du dosage réalisé par analyse EDS ont montré un déficit en soufre dans les échantillons analysés par spectroscopie de diffusion Raman, il est donc probable que la bande (250-260 cm^{-1}) liée à la vibration Ge-Ge dans les groupements $\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3$ soit également présente partiellement masquée par un recouvrement de la bande à 306 cm^{-1} .

L'introduction d'indium entraîne également l'apparition de nouvelles bandes dans le spectre Raman dans la région entre 240-260 cm^{-1} , à 148 et 306 cm^{-1} . Cette hypothèse est confirmée par le fait que le rapport d'intensité des bandes à 241 et 306 cm^{-1} sur celle de la bande à 342 cm^{-1} augmente lorsque le rapport In/Ge augmente (tableau II.11.). N'étant pas visible sur le spectre Raman du verre GeS_2 , la bande observée à 148 cm^{-1} pourrait être soit directement liée à l'introduction d'indium, soit associée au mode de vibration de déformation antisymétrique de l'unité structurale $[\text{GeS}_4]$ exalté par l'introduction d'un nouvel élément dans la matrice vitreuse. Ce mode de vibration peut finalement être associé à une légère démixture du verre et à la présence de molécules S_8 . Cependant, cette dernière hypothèse reste peu probable étant donné que les autres bandes de vibration de la molécule S_8 , dont la plus intense est située à environ 485 cm^{-1} , ne sont pas présentes sur les spectres Raman des verres du système Ge-In-S.

x (%mol)	I_{306}/I_{342}	I_{241}/I_{342}	In/Ge
20	0,47	0,20	0,42
22,5	0,62	0,24	0,48
25	0,64	0,29	0,55
28,5	0,72	0,33	0,67

Tableau II.11. : Rapport d'intensité des bandes situées à 306 et 241 cm^{-1} par rapport à l'intensité de la bande à 342 cm^{-1} dans les verres $(100-x)\text{GeS}_2-x\text{In}_2\text{S}_3$

Dans les verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ – selon C. Julien et al -, l'introduction de Ga_2S_3 agissant comme un co-formateur de verre aurait tendance à augmenter la proportion de tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ liés par les arêtes [30]. La tendance des atomes de gallium est d'induire la formation de tétraèdres $[\text{GaS}_4]$ conduisant les atomes de germanium à s'associer en unités structurales de type éthane $\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3$. Rappelons alors que la région 210-260 cm^{-1} est associée à la présence de liaison Ge-Ge dans des entités de type $\text{Ge}_x\text{S}_{(3-x)}\text{Ge-GeS}_{(3-x)}\text{Ge}_x$ [32]. Une étude structurale par spectroscopie XAFS (X-ray absorption fine structure) n'a pas

pu mettre clairement en évidence la présence de liaison Ga-Ga dans les verres du système Ge-Ga-S [31]. Par contre, l'existence de liaisons mixtes Ge-Ga aurait été décelée.

Par analogie avec les verres du système ternaire Ge-Ga-S, on peut raisonnablement supposer que, dans les verres du système Ge-In-S, l'indium va occuper préférentiellement des sites tétraédriques formés par trois atomes de soufre et par un dernier connecté à l'indium par une liaison dative. Selon cette hypothèse, la bande de vibration située à 306 cm^{-1} pourrait être associée au mode de vibration d'élongation symétrique du tétraèdre $[\text{InS}_4]$.

Par ailleurs, l'introduction d'indium doit favoriser la formation de liaisons de type Ge-Ge, Ge-In ou In-In dans les groupements de type éthane $\text{S}_3(\text{Ge})\text{In-In}(\text{Ge})\text{S}_3$. Ces liaisons sont susceptibles de compenser le déficit de soufre permettant la formation de tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ et $[\text{InS}_4]$ liés par des atomes de soufre pontants [32]. Ainsi la bande située à 241 cm^{-1} pourrait être révélatrice de la présence de liaisons de type Ge-Ge, Ge-In ou moins probablement In-In. Cependant il est à noter que dans la phase cristallisée $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ [33], le spectre de diffusion Raman est caractérisé par la présence de deux pics intenses à 244 et 306 cm^{-1} . L'indium, dans cette forme cristallisée du composé In_2S_3 de structure de type spinelle lacunaire, occupe alors les sites octaédriques ainsi qu'une partie des sites tétraédriques de la maille [34].

L'attribution des bandes de vibration associées à l'introduction d'indium n'est pas aisée et des études structurales complémentaires (EXAFS, diffraction X aux petits angles...) à notre étude par spectroscopie de diffusion Raman seraient nécessaires afin de mieux définir l'organisation structurale des verres du système Ge-In-S notamment les sites occupés par l'indium.

2.3.2. Verres du système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$

La figure II.17. représente les spectres Raman des verres $(80-x)\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}x\text{CsI}$, où $x = 0, 10, 20, 30$ et 40 \%mol . L'introduction d'iodure de césium dans les verres du système Ge-In-S provoque l'apparition de nouvelles bandes de vibration à des fréquences inférieures à 200 cm^{-1} . On observe également un déplacement de la bande située à 342 cm^{-1} , attribuée au mode d'élongation symétrique du tétraèdre $[\text{GeS}_4]$, vers des fréquences plus grandes lorsque le taux de CsI augmente. Parallèlement, la bande située à 306 cm^{-1} , attribuée au mode d'élongation symétrique du tétraèdre $[\text{InS}_4]$, se déplace vers des fréquences plus faibles.

L'intensité de la bande située à 342 cm^{-1} décroît, l'épaule situé à 369 cm^{-1} et la bande à 433 cm^{-1} ne sont plus discernables alors qu'une bande située vers 381 cm^{-1} , certainement associé au mode ν_3 , apparaît plus nettement. Lorsque le taux de CsI

augmente, l'intensité de la bande située à 306 (300) cm^{-1} croît concomitamment à la décroissance en intensité de la bande de vibration des tétraèdres $[\text{GeS}_4]$. A partir d'un taux de Csl de 30% molaire, la bande située à 306 (300) cm^{-1} prédomine le spectre Raman des verres du système $(80-x)\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-x\text{Csl}$.

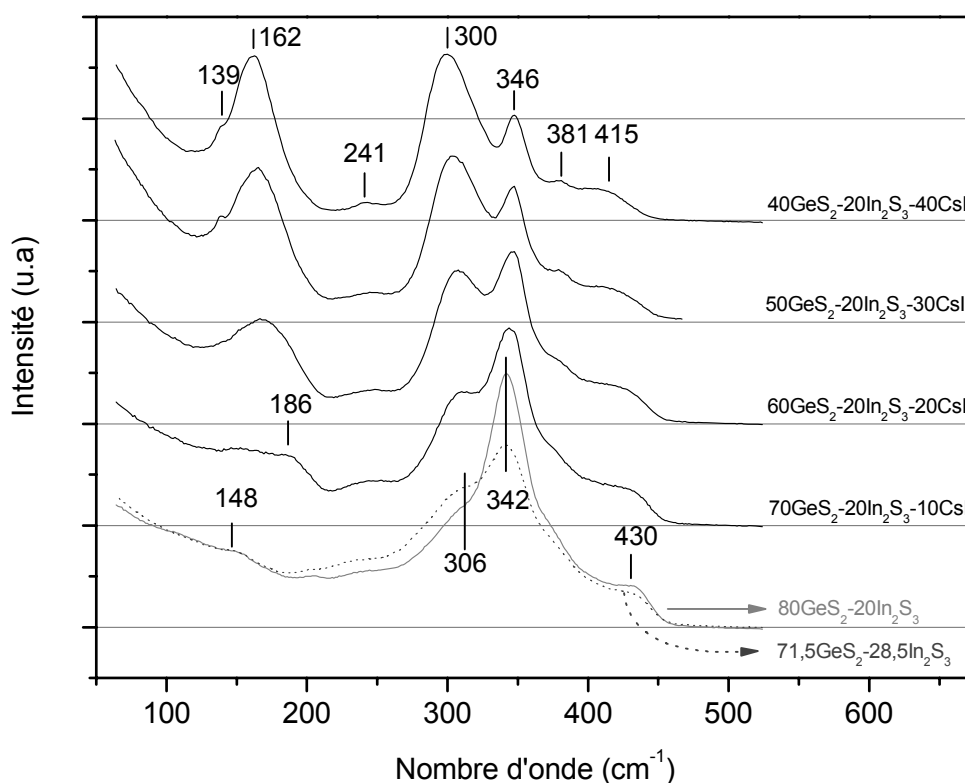


Figure II.17. : Spectres Raman des verres $(80-x)\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-x\text{Csl}$

Ainsi lorsque le taux en Csl augmente, la proportion de tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ comparativement à celle des entités $[\text{InS}_4]$ diminue en toute logique avec l'évolution du ratio In/Ge (cf tableau II.12.). De plus, la disparition des bandes de vibration associées à l'ordre à moyenne distance (369 cm^{-1} et 433 cm^{-1}) et le déplacement vers de plus hautes énergies de la bande à 342 cm^{-1} tendent à montrer que les tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ sont de plus en plus isolés avec une plus faible interaction entre eux. Quant au déplacement de la bande de vibration des tétraèdres $[\text{InS}_4]$, il peut être associé soit à l'augmentation des interactions intermoléculaires soit à la distorsion de l'entité structurale. Par exemple, dans le système $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, une étude EXAFS a montré que l'introduction de Ag_2S entraînait une augmentation du degré de distorsion du tétraèdre $[\text{GeS}_4]$ ainsi que un déplacement du pic situé à 342 cm^{-1} vers les plus basses énergies, attribué à cette distorsion [30].

Avec l'introduction de Csl, le rapport In/Ge augmente (tableau II.12.) et un renforcement de l'intensité relative des modes de vibration situés entre 230 et 260 cm^{-1} pourrait être envisagé. Or, une décroissance est nettement observée dans ce domaine de vibrations associé à la présence de liaisons telles que Ge-Ge, Ge-In et/ou In-In. Aussi, on peut émettre l'hypothèse que l'introduction de Csl diminue nettement la proportion d'entités de type éthane $\text{S}_3\text{Ge}(\text{In})\text{-Ge}(\text{In})\text{S}_3$. Cette analyse est soutenue par l'augmentation du nombre de coordination moyen autour des atomes métalliques (tableau II.12.).

x (%mol)	$I_{306(300)}/I_{342}$	n	In/Ge
0	0,47	3,19	0,42
10	0,64	3,34	0,50
20	0,84	3,39	0,56
30	1,08	3,50	0,71
40	1,43	3,69	0,94

Tableau II.12. : Rapport d'intensité de la bande située à 306 (300) cm^{-1} sur celle de la bande située à 342 cm^{-1} dans les verres (80-x)GeS₂-20In₂S₃-xCsl et nombre de coordination moyen n des atomes M (M= Ge, In)

L'augmentation du ratio In/Ge lorsque le taux de Csl augmente ne suffit pas à expliquer la croissance significative de la bande de vibration située à 306 (300) cm^{-1} . Elle peut être également expliquée par l'augmentation du nombre de coordination moyen des atomes de germanium et d'indium (tableau II.12.). Dans l'hypothèse où l'on forme des entités structurales $[\text{GeS}_{4-x}\text{I}_x]$ et $[\text{InS}_{4-x}\text{I}_x]$ au dépens des entités $\text{S}_3\text{Ge}(\text{In})\text{-(In)GeS}_3$, on peut s'attendre à une croissance de la bande associée au mode de vibration des tétraèdres $[\text{InS}_4]$.

La croissance des modes de vibration observée entre 120 et 210 cm^{-1} peut être attribuée, quant à elle, à la formation de groupements mixtes de $[\text{InS}_{4-x}\text{I}_x]$ et $[\text{GeS}_{4-x}\text{I}_x]$ mis en évidence, pour ces derniers, dans les verres du système Ge-S-I. Pour le verre 70GeS₂-20In₂S₃-10Csl, la bande située à 186 cm^{-1} peut être associée à la présence d'entité $[\text{GeSi}_3]$ et/ou $[\text{GeSi}_2]$. A partir d'un taux en Csl supérieur ou égal à 20 % molaire, une bande de vibration centrée à 162 cm^{-1} domine clairement cette région. Dans le cristal pur de Csl, les bandes de vibration sont concentrées entre 80-140 cm^{-1} avec deux maxima situés à 90 cm^{-1} et 115 cm^{-1} [35]. N'étant pas non plus reportée dans le système Ge-S-I, cette bande de vibration située à 162 cm^{-1} est probablement associée à un mode de vibration des entités $[\text{InS}_{4-x}\text{I}_x]$ ($x < 4$). Ce comportement pourrait être la signature d'une formation préférentielle des liaisons M-I⁻ non pontantes avec l'indium lorsque le taux de Csl est supérieur à 10 % molaire. Cette hypothèse peut être confirmée, pour les verres riches en Csl, par la présence d'un faible épaulement à 139 cm^{-1} pouvant être associé au mode de vibration du composé tétraédrique

[InI₄] si on le compare au composé CsInI₄ présentant une forte vibration à 141 cm⁻¹ [36]. Le tableau II.13. récapitule les principales bandes de vibration observées sur le spectre Raman des verres du système GeS₂-In₂S₃-CsI et une attribution de ces bandes est proposée.

Bande de vibration (cm ⁻¹)	Groupement associé
139	[InI ₄]
162	[InS _{4-x} I _x] (x<4)
186	[GeSI ₃] ou [GeS ₂ I ₂]
241	InS ₄ ou InS ₆
250-260	S ₃ Ge(In)-(In)GeS ₃
306 (300)	[InS ₄]
342 (346)	[GeS ₄]

Tableau II.13. : Fréquence et attribution des bandes de vibration observées dans le spectre Raman des verres du système GeS₂-In₂S₃-CsI

Finalement, en considérant chaque métal M (M= Ge, In) comme une entité isolée et en ne tenant pas compte de l'interaction à moyenne distance, ces résultats peuvent être mis en parallèle avec les énergies des liaisons M-S et M-I. Les énergies des liaisons Ge-S, In-S et In-I reportées dans le tableau II.14. ont été calculées dans le cas de molécules diatomiques.

Liaison	Energie de liaison (kJ/mol)	Référence
Ge-S	534	37
In-S	289	38
In-I	331	39

Tableau II.14. : Energie de liaison dans des molécules diatomiques

A notre connaissance l'énergie de la liaison Ge-I n'a pas été calculée mais après comparaison des énergies des liaisons Ge-S et Si-S (D°₂₉₈= 623 kJ/mol [40]). elle peut raisonnablement être comparée à celle de la liaison Si-I dans une molécule diatomique (D°₂₉₈= 293 kJ/mol [40]). Ainsi, ces valeurs des énergies de liaison tendent alors à confirmer que la création de tétraèdres [GeS₄] et [InS_{4-x}I_x], où x > 1, est privilégiée au détriment de la formation des entités tétraédriques [GeS_{4-x}I_x] et [InS₄] lors de la synthèse des verres du système GeS₂-In₂S₃-CsI.

PARTIE B

Propriétés optiques non linéaires

1. Propriétés optiques non linéaires du troisième ordre

Nous avons étudié les propriétés optiques non linéaires d'ordre trois de verres $(80-x)\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-x\text{CsI}$, où $x = 10, 20$ et 30 %mol. Leur indice de réfraction non linéaire n_2 et leur coefficient d'absorption non linéaire β ont été déduits des mesures réalisées en utilisant la technique Z-scan [41] à 1064 nm, au Laboratoire POMA de l'Université d'Angers.

Les tracés Z-scan obtenus étant très bruités, nous ne pouvons donner qu'une estimation des valeurs d'indices de réfraction non linéaires, elles sont données dans le tableau II.15.. Les indices de réfraction non linéaires de verres classiques tels que As_2S_3 et SiO_2 sont également reportés.

x (%mol)	$n_2 \times 10^{18} \text{ (m}^2/\text{W)}$ $n_2 \pm 20 \%$
10	1,6
20	1,4
30	1,6
As_2S_3	4,5 [42]
Silice	0,027 [43]

Tableau II.15. : Estimation des valeurs de n_2 calculées en utilisant la technique Z-scan à 1064 nm pour les verres $(80-x)\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-x\text{CsI}$, où $x = 10, 20$ et 30 %mol

Nous n'avons constaté aucune absorption non linéaire pour l'ensemble des échantillons testés ($\beta \approx 0$). Il apparaît de plus que les indices de réfraction des verres du système $(80-x)\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-x\text{CsI}$ sont environ soixante fois plus élevés que celui de la silice. Ce phénomène peut être expliqué par la présence dans nos verres d'entités fortement polarisable telles que le soufre et l'iode.

L'influence du taux d'iodure de césium dans le matériau sur la valeur de l'indice de réfraction n'a cependant pas pu être observée à cause du manque de précision des mesures. En effet, la technique de caractérisation nécessite de disposer d'échantillons optiquement parfaits, c'est-à-dire se présentant sous la forme de lames à faces parallèles, pour augmenter significativement la précision de la mesure.

2. Propriétés optiques non linéaires du deuxième ordre

2.1. Conditions de polarisation

Nous avons étudié les propriétés optiques non linéaires d'ordre deux des verres $(80-x)\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-x\text{CsI}$, où $x=10$ et 30 %mol. Les échantillons ont été soumis à un traitement de polarisation thermique puis caractérisés à l'aide de la technique des franges de Maker [44]. Ces mesures ont été réalisées au laboratoire PhLAM de l'Université de Lille 1. Les verres $70\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-10\text{CsI}$ et $50\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-30\text{CsI}$ ont été polarisés à une température de l'ordre de 70°C en dessous de leur température de transition vitreuse, soit respectivement à 270 et 230°C .

L'échantillon de 20 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur est placé entre deux électrodes de silicium puis, dans un premier temps, chauffé 30 minutes à la température de polarisation avant d'appliquer la tension. Une fois l'équilibre thermique atteint, un champ électrique de 4 kV est appliqué entre les deux électrodes pendant 30 min. L'échantillon est enfin sorti du four et la tension est arrêtée lorsque le courant total mesuré lors de la polarisation de l'échantillon devient nul. Cependant, lors des premiers essais de poling, nous avons enregistré de fortes intensités de courant aux bornes des électrodes de l'ordre de quelques dizaines de microampères. Nous avons donc décidé de limiter la circulation des électrons dans le verre en intercalant entre chaque électrode et l'échantillon deux morceaux de fibre de silice dénudée. Cette installation permet de créer une couche résistive aux bornes de l'échantillon et de maintenir les électrodes bloquantes. Les courbes de courant total enregistrées lors du traitement de polarisation thermique des deux échantillons de composition différente sont présentées dans les figures II.18. et II.19..

Ces courbes sont différentes de celles observées lors de la polarisation thermique des verres de silice par exemple, où l'on observe une décroissance du courant, alors égal à quelques nanoampères, au cours du traitement de polarisation [45]. Cette décroissance est due à la création d'un champ électrique interne intense par la migration de charges (Li^+ , Na^+ , K^+) sous la surface anodique qui s'oppose au champ extérieur appliqué.

Sur ces deux courbes, le courant augmente brutalement avec l'application de la tension jusqu'à une valeur de l'ordre de quelques microampères dans le cas du verre $70\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-10\text{CsI}$ (les fluctuations de courant enregistrées sont dues à la présence d'arcs électriques lors du traitement de polarisation) à plusieurs dizaines de microampères dans le cas du verre $50\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3-30\text{CsI}$. Il se stabilise à cette valeur pendant toute la durée du traitement de polarisation thermique et ne décroît que lors de la sortie du four, c'est-à-dire lorsque la température de l'échantillon diminue. Notons qu'il est difficile d'évaluer l'effet des courants de surface mesurés lors de ces expériences et une mesure précise aurait nécessité

la connaissance de la conductivité électronique de nos matériaux. Néanmoins, les mesures de courant ont été réalisées dans des conditions expérimentales similaires (forme des échantillons, température, tension...), par conséquent on peut estimer que les courants de surface sont comparables lors de ces deux polarisations thermiques.

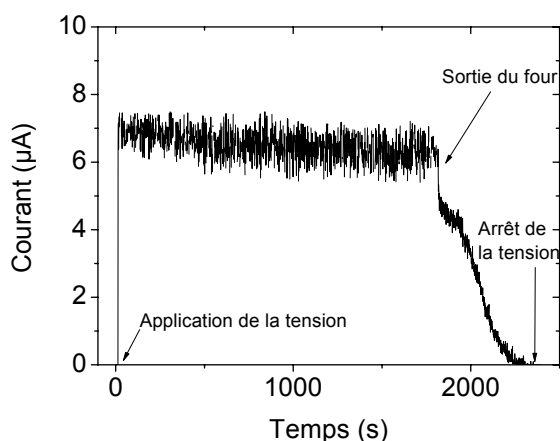


Figure II.18. : Courant total enregistré lors de la polarisation du verre 70GeS₂-20In₂S₃-10CsI

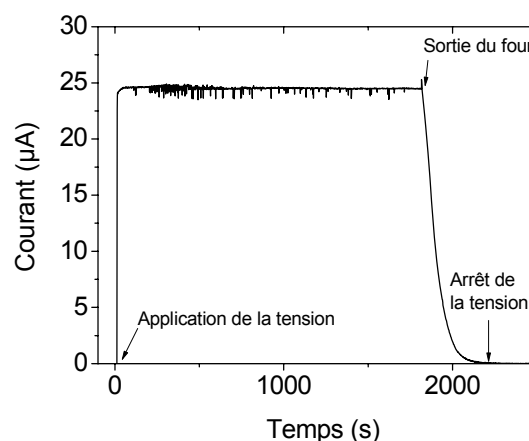


Figure II.19. : Courant total enregistré lors de la polarisation du verre 50GeS₂-20In₂S₃-30CsI

Nous avons pu voir lors de l'étude structurale de ces matériaux par spectroscopie Raman que lorsque le CsI est ajouté dans la matrice vitreuse, il joue le rôle de modificateur de réseau. La structure devient alors d'autant plus ouverte que le taux en CsI augmente et finalement les ions Cs⁺ contribuent à assurer la cohésion du réseau en s'associant avec les atomes non pontants (anions I⁻). La constante diélectrique des verres est faible, il en résulte que les espèces chargées sont fortement associées à température ambiante. Cependant à une température proche de la température de transition vitreuse, la conductivité ionique est vraisemblablement responsable du fort courant mesuré. En effet malgré leur rayon ionique important et l'énergie d'activation permettant leur mobilité relativement élevée, la conductivité des cations Cs⁺ a déjà été observée dans les verres du système GeS₂-Ga₂S₃-CsCl [46]. De plus on ne peut pas exclure la présence d'autres alcalins tels que les ions Li⁺, Na⁺ et K⁺, cations très mobiles, dans le composé CsI commercial. On peut également noter que la valeur du courant mesuré lors de la polarisation du verre 70GeS₂-20In₂S₃-10CsI est plus faible que celle mesurée lors de la polarisation du verre 50GeS₂-20In₂S₃-30CsI. Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation du nombre de porteurs de charge dans le verre le plus riche en halogénure d'alcalins. On peut également imaginer que la circulation des cations sera facilitée dans la structure plus ouverte du verre 50GeS₂-20In₂S₃-30CsI.

Les ions H⁺ peuvent également être à l'origine de la conductivité élevée mesurée. Deparis *et al.* [47] proposent en effet un mécanisme de polarisation reposant sur la migration de

protons issus de la dissociation des liaisons O-H présentes dans les verres de borates étudiés. Nous avons montré dans le paragraphe 1.4.2. de ce chapitre que le verre $50\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}30\text{Csl}$ présentait plus de liaisons O-H que le verre $70\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}10\text{Csl}$, le mécanisme proposé par Deparis *et al.* peut donc également contribuer à la hausse de la conductivité lorsque que le taux de Csl augmente.

Rappelons que ces mesures de courant sont toutefois à prendre avec précaution et ne donnent qu'une indication de l'évolution du courant en fonction du temps au cours du traitement de polarisation, le montage ne comportant pas d'électrode de garde et des courants de surfaces pouvant alors être enregistrés.

2.2. Résultats

L'étude de la polarisation thermique dans les verres de chalco-halogénures reste très exploratoire et nous ne présentons ici que deux résultats obtenus dans les verres $70\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}10\text{Csl}$ et $50\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}30\text{Csl}$ dont les franges de Maker ont été enregistrées immédiatement après le retour des échantillons à température ambiante afin d'éviter une relaxation du phénomène. L'enregistrement des franges de Maker pour ces deux verres est présenté dans les figures II.20. et II.21..

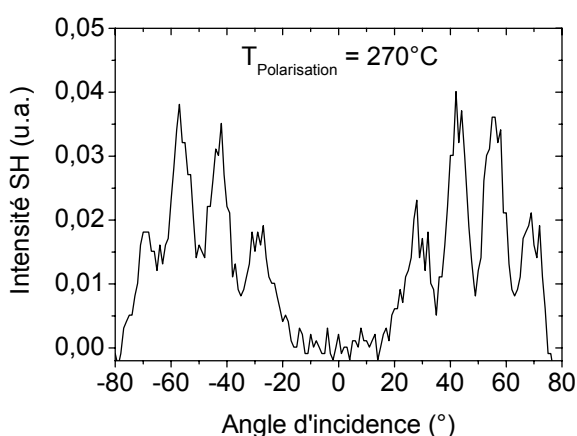


Figure II.20. : Enregistrement des franges de Maker pour le verre $70\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}10\text{Csl}$

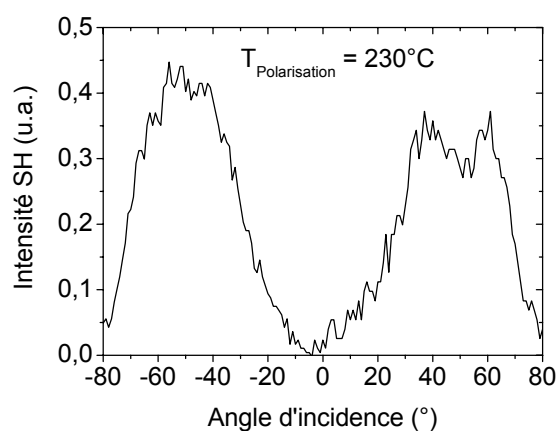


Figure II.21. : Enregistrement des franges de Maker pour le verre $50\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}30\text{Csl}$

Une génération de second harmonique a été mise en évidence dans chacune des deux compositions après un traitement de polarisation thermique. Une non linéarité d'ordre deux a donc été induite dans ces matériaux. Dans les deux cas, l'intensité du signal de second harmonique (SH) est nulle lorsque l'angle d'incidence est nul. Dans le cas du verre $50\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}30\text{Csl}$, l'intensité du signal SH augmente lorsque la valeur absolue de l'angle d'incidence augmente jusqu'à atteindre un maximum pour un angle d'incidence de 60° , puis diminue pour des angles supérieurs. Ce phénomène peut s'expliquer par les pertes de Fresnel dues à la

réflexion des faisceaux incident et doublé à l'entrée et à la sortie de l'échantillon. Ce phénomène est d'autant plus important dans les verres de chalcogénures que leur indice de réfraction est élevé. Dans le cas du verre $70\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsI}$, les franges de Maker présentent vraisemblablement un phénomène de surmodulation. En plus de cette différence dans la forme des franges de Maker obtenues, les deux compositions étudiées diffèrent par l'intensité maximale du signal SH : en effet, le verre $50\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}30\text{CsI}$ présente un signal SH dix fois plus élevé que celui du verre $70\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsI}$. Finalement, on observe pour chacune des deux compositions un dépôt blanc sur la face cathodique de l'échantillon après l'expérience de polarisation thermique.

Cependant, la génération de second harmonique reste dans les verres du système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ un phénomène transitoire et la non linéarité d'ordre deux induite disparaît moins de vingt-quatre heures le traitement de polarisation thermique. Par conséquent, nous n'avons entrepris ni analyse de la région non linéaire, ni simulation de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux dans ces verres de chalco-halogénures.

2.3. Analyse du phénomène

La différence entre le profil des franges de Maker enregistrées pour les deux compositions peut être assimilée à celle observée pour deux échantillons différents de silice. En effet, Quiquempois *et al.* [48] ont montré des résultats similaires après le traitement de polarisation thermique des verres commerciaux d'Infrasil et de Suprasil (Heraeus). Cette étude a montré que l'intensité du signal SH était environ cent fois plus faible dans le verre de Suprasil que dans le verre d'Infrasil. De plus, les franges de Maker enregistrées pour le verre de Suprasil présentent un phénomène de surmodulation non observé pour le verre d'Infrasil. Quiquempois *et al.* attribuent ces différences à la différence d'épaisseur de la couche non linéaire. Dans le cas du verre de Suprasil, la non linéarité est créée dans tout le volume de l'échantillon, avec une susceptibilité $\chi^{(2)}$ plus importante sur quelques micromètres sous la surface anodique (figure II.22.).

Dans le cas du verre d'Infrasil, elle est créée uniquement sur une épaisseur de quelques micromètres sous la surface anodique. Cette différence provient essentiellement de la différence de concentration en ions mobiles (Li^+ , Na^+ et K^+) environ cent fois plus faible dans le verre de Suprasil que dans le verre d'Infrasil. En effet, une zone plus étendue doit être déplétée de ces cations dans le cas du verre de Suprasil pour atteindre un écrantage total du champ extérieur appliqué. Ils proposent également que l'orientation de dipôles tels les groupements hydroxyles soit également susceptible de générer une faible non linéarité sur l'ensemble du volume.

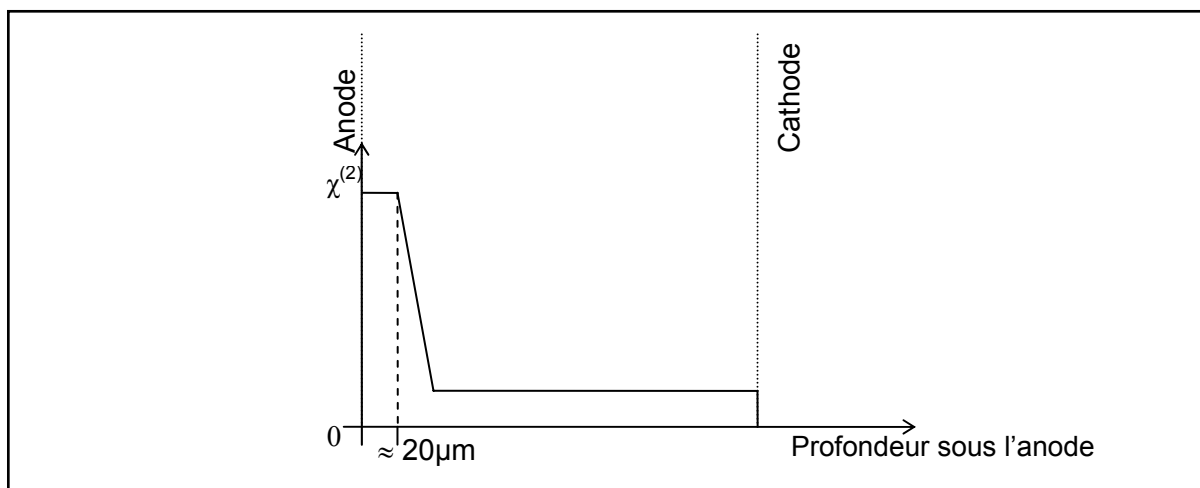


Figure II.22. : Schéma du profil spatial de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux dans le verre commercial de Suprasil

Par analogie avec les résultats obtenus dans les verres commerciaux de silice, on peut assimiler les verres $70\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsI}$ et $50\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}30\text{CsI}$ respectivement aux verres de Suprasil et d'Infrasil, et supposer que le mécanisme de polarisation thermique dans les verres du système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ repose sur la migration de charges. Ce phénomène a déjà été observé dans des verres riches en alcalins [49,50]. L'hypothèse de la migration de cations peut être confirmée par le dépôt blanc observé sur la surface cathodique : les ions alcalins peuvent réagir avec l'atmosphère pour former une couche d'oxydes ou de carbonates à la surface du verre, ce phénomène a déjà été observé lors de la polarisation thermique de verres riches en alcalins et alcalino-terreux [51,50]. Un champ électrique intense peut alors être créé par la présence de charges négatives non compensées - vraisemblablement les anions non pontants I^- et dans une moindre mesure S^{2-} - et à l'origine associées aux ions alcalins dans une couche proche de la surface anodique. Une orientation des entités polarisables comme les paires libres du soufre ou de l'iode peut également être envisagée afin d'expliquer le mécanisme de polarisation thermique dans ce type de verre.

D'après les enregistrements des franges de Maker, il est vraisemblable que les deux compositions présentent des épaisseurs non linéaires différentes. La non linéarité serait créée dans une couche d'épaisseur inférieure ou proche de la longueur de cohérence L_c ($L_c = 17,6\text{ }\mu\text{m}$) dans le verre $50\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}30\text{CsI}$. Tandis qu'elle serait créée sur une épaisseur largement supérieure à L_c ($L_c = 14,0\text{ }\mu\text{m}$) dans le verre $70\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsI}$. L'apparition de surmodulations accompagnée par la baisse de l'intensité du signal de second harmonique sur l'enregistrement des franges de Maker dans le cas du verre $70\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsI}$ peut alors être attribuée à un étalement de la région non linéaire associé à la hausse de la température de polarisation comme nous le verrons par la suite dans le verre $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ (cf

chapitre III). Notons finalement que la relaxation rapide du phénomène ne nous a pas permis d'entreprendre les analyses complémentaires nécessaires à sa compréhension.

CONCLUSION

Nous avons mis en évidence la présence d'un large domaine vitreux dans le système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$. L'introduction d'iode dans le système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3$ entraîne la création d'une structure ouverte iono-covalente avec la formation de liaisons non pontantes M-I^- au détriment des liaisons pontantes M-S-M . Une étude par spectroscopie de diffusion Raman a également pu montrer que les liaisons non pontantes étaient préférentiellement localisées autour de l'indium pour former des groupements $[\text{In}_x\text{S}_{4-x}]$. Cette analyse est en accord avec l'observation de l'évolution des autres propriétés physiques comme la température de transition vitreuse ou le coefficient de dilatation.

L'addition d'iodure s'accompagne également d'un déplacement de la longueur d'onde de coupure vers les courtes longueurs d'onde ce qui conduit à un élargissement de la fenêtre de transparence. Nous avons étudié les propriétés optiques non linéaires de certaines compositions de ce système. Il est apparu que les verres étudiés avaient un indice de réfraction non linéaire environ soixante fois plus élevé que dans le verre de silice.

La création d'une non linéarité d'ordre deux a pu être mise en évidence après un traitement de polarisation thermique. Le mécanisme de génération de second harmonique peut être expliqué par la migration de cations et différents comportements ont pu être observés selon la composition. La relaxation du phénomène est cependant très rapide rendant les analyses complémentaires impossibles.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. Cardinal, K.A. Richardson, H. Shim, A. Schulte, R. Beatty, K. Le Foulgoc, C. Meneghini, J.F. Viens, A. Villeneuve, J. Non Cryst. Solids 256&257 (1999) 353
- [2] C. Quemard, F. Smektala, V. Couderc, A. Barthelemy, J. Lucas, J. Phys. Chem. Solids 62 (2001) 1435
- [3] J.M. Harbold, F.O. Ilday, F.W. Wise, J.S. Sanghera, V.Q. Nquyen, L.B. Shaw, I. D. Aggarwal, Opt. Lett. 27 (2002) 119
- [4] J.M. Harbold, F.O. Ilday, F.W. Wise, B.G. Aitken, IEEE Photon. Technol. Lett. 14 (2002) 822
- [5] S. Cherukulappurath, M. Guignard, C. Marchand, F. Smektala, G. Boudebs, Opt. Commun. 242 (2004) 313
- [6] L. Pauling, Proc. R. Soc. London A 114 (1927) 181
- [7] S.S. Flaschen, A.D. Pearson, W.R. Northover, J. Appl.Phys. 31 (1960) 219
- [8] Z.U. Borisova, Glassy Semiconductors (Plenum Press, New York and London, 1981) 13
- [9] A.D. Pearson, W.R. Northover, J.F. Dewald, W.F. Peck, Advances in Glass Technology 2 (Plenum Press, New York, 1962), 360
- [10] S.A. Dembovskii, V.V. Kirilenko, J.A. Buslaev, Izv. Akad. Nauk. USSR, Neorg. Mater. 7 (1971) 328
- [11] S.A. Dembovskii, N.P. Popova, Izv. Akad. Nauk. USSR, Neorg. Mater. 6 (1970) 138
- [12] A. Feltz, H.J. Buttner, F.J. Lippmann, W. Maul, J. Non Cryst. Solids, 8-10 (1972) 64
- [13] X.H. Zhang, G. Fonteneau, J. Lucas, J. Non Cryst. Solids 104 (1988) 38
- [14] Z.G. Ivanova, V.S. Vassilev, K.G. Vassileva, J. Non Cryst. Solids 162 (1993) 123
- [15] E.G. Nedoshovenko, E.Y. Turkina, Y.S. Tver'yanovich, Z.U. Borisaova, Vestn. Leningr. Univ., Ser. 4: Fiz., Khim., 2-4 (1986) 52
- [16] Y.S. Tver'yanovich, E.G. Nedoshovenko, V.V. Aleksandrov, E.Y. Turkina, A.S. Tver'yanovich, I.A. Sokolov, Glass Phys. Chem. 22 (1996) 9
- [17] V.V. Aleksandrov, Fiz. Khim. Stekla 16 (1990) 728
- [18] J. Le Person, V. Nazabal, J.L. Adam, Solid State Sci. 7 (2005) 303
- [19] B. Petrova, M. Frumar, E. Cernoskova, V. Cerny, J. Non Cryst. Solids 161 (1993) 316
- [20] Z. Boncheva-Mladenova, Z.G. Ivanova, J. Non Cryst. Solids 30 (1978) 147
- [21] M. Bilkova, B. Frumarova, M. Frumar, M. Vicek, Z. Cernosek, Extended Abstracts – International Symposium on Non Oxide Glasses and New Optical Glasses, 13th, Pardubice, Czech Republic, Sept 9-13, 2002, 2 (2002) 565
- [22] T. Kanamori, Y. Terunuma, S. Takahashi, T. Miyashita, J. Non Cryst. Solids 69 (1985) 231
- [23] G. Luvosky, F.L. Galeener, R.C. Keezer, R.H. Geils, H.A. Six, Phys. Rev. B 10 (1974) 5134
- [24] G. Luvosky, J.P. Deneufville, F.L. Galeener, Phys. Rev. B 9 (1974) 1591

- [25] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Van-Nostrand, New York, 1945)
- [26] S. Sugai, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 1345
- [27] P. Boolchand, J. Grothaus, M. Tenhover, M.A. Hazle, R.K. Grasseli, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 5421
- [28] L. Koudelka, M. Pisarcik, *J. Non Cryst. Solids* 113 (1989) 239
- [29] J. Heo, J.D. Mackenzie, *J. Non Cryst. Solids* 113 (1989) 246
- [30] C. Julien, S. Barnier, M. Massot, N. Chbani, X. Cai, A.M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard, *Mat. Science and Eng.*, B22 51994), 191
- [31] A.M. Loireau-Lozac'h, F. Keller-Besrest, S. Benazeth, *J. Solid State Chem.* 123 (1996) 60
- [32] A. Tverjanovich, Y.S. Tveryanovich, S. Loheider, *J. Non Cryst. Solids* 208 (1996) 49
- [33] K. Kambas, J. Spyridelis, M. Balkanski, *Phys. Stat. Sol. (b)* 105 (1981) 291
- [34] G. Steigman, H. Sutherland, J. Goodyear, *Acta Cryst.* 19 (1965) 967
- [35] T.P. Martin, *Phys. Rev. B*, 11-2, (1974), 875
- [36] M. J. Taylor, L. A. Klo, *J. of Raman Spectrosc.*, 31, (2000), 465
- [37] P.A.G. O'Hare, L.A. Curtiss, *J. Chem. Thermodyn.* 27 (1995) 643
- [38] R. Colin, J. Drowart, *J. Trans. Faraday Soc.* 64 (1968) 2611
- [39] S.N. Vempati, W.E. Jones, *J. Mol. Spectroscop.* 127 (1988) 232
- [40] K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York (1979)
- [41] M. Sheik Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* 26(4) (1990) 760
- [42] G. Boudebs, F. Sanchez, J. Troles, F. Smektala, *Opt. Commun.* 199 (2004) 425
- [43] M.J. Weber, D. Milam, W.L. Smith, *Optical Engineering* 17(5) (1987) 463
- [44] P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff, C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* 8(1) (1962) 21
- [45] N. Mukherjee, R.A. Myers, S.R.J. Brueck, *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (1994) 665
- [46] Y.S. Tver'yanovich, V.V. Aleksandrov, I.V., Murin, E.G. Nedoshovenko, *J. Non Cryst. Solids* 256&257 (1999) 237
- [47] O. Deparis, K. Sakaguchi, F. Mezzapesa, C. Corbari, P.G. Kazansky, *A paraître*
- [48] Y. Quiquempois, G. Martinelli, P. Duthéage, P. Bernage, P. Niay, M. Douay, *Opt. Commun.* 176 (2000) 479
- [49] F.C. Garcia, I.C.S. Carvalho, E. Hering, W. Margulis, B. Lesche, *App. Phys. Lett.* 72 (1998) 3252
- [50] P. Thamboon, D. M Krol, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 32
- [51] D.E. Carlson, K.W. Hang, G.F. Stockdale, *J. Am. Ceram. Soc.* 35 (1972) 337

CHAPITRE III

Les verres de sulfures

INTRODUCTION

La possibilité d'induire des propriétés optiques non linéaires du deuxième ordre après un traitement de polarisation thermique a été démontrée dans des verres de chalcogénures classiques comme les verres As_2S_3 , As_2Se_3 et GeSe_4 [1]. Ces compositions ont été choisies pour leur stabilité vis-à-vis de la cristallisation ainsi que leur facilité de mise en forme. Nous avons également mis en évidence l'existence d'un phénomène semblable dans les verres de chalcogénures du système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ dans le chapitre II.

La création d'une non linéarité d'ordre deux dans ce type de verre reste cependant un phénomène transitoire. Plusieurs mécanismes peuvent expliquer cette relaxation. Les verres As_2S_3 , As_2Se_3 et GeSe_4 présentent quelques caractéristiques communes. Tout d'abord leur réseau est caractérisé par une faible dimensionnalité. En effet, les verres As_2S_3 et As_2Se_3 sont constitués principalement d'entités pyramidales $[\text{AsS}_3]$ et $[\text{AsSe}_3]$ respectivement connectées entre elles par les sommets. Le réseau du verre GeSe_4 peut être quant à lui envisagé comme l'assemblage de tétraèdres $[\text{GeSe}_4]$, liés entre eux par les sommets par l'intermédiaire de ponts Se-Se. Cette structure lui confère une flexibilité importante. Par conséquent leur température de transition vitreuse est relativement faible, comprise entre 165°C dans le cas du verre GeSe_4 et 190°C dans le cas du verre As_2S_3 . De plus, leur longueur d'onde de coupure est située dans le domaine proche infrarouge dans le cas des verres As_2Se_3 et GeSe_4 – 807 et 733 nm respectivement.

Ces deux caractéristiques peuvent ainsi expliquer une relaxation rapide du phénomène de génération de second harmonique (GSH). La faible rigidité du réseau est défavorable au maintien d'une région non linéaire modifiée par un traitement de polarisation thermique dont l'origine était jusqu'alors expliquée par un mécanisme de réorientation dipolaire. Finalement la relaxation au cours du temps est accélérée par l'irradiation des échantillons polarisés par la lumière visible impliquant des phénomènes photoinduits. Ces phénomènes provoquent alors la disparition des sites chargés et /ou de la réorientation des entités polarisables. Afin de limiter les effets photoinduits, nous avons tout d'abord choisi d'étudier la GSH dans les verres de chalcogénures présentant des longueurs d'onde de coupure décalées vers les courtes longueurs d'onde. Cependant nous avons également pu observer une décroissance de la non linéarité au cours du temps. La conductivité ionique et électronique pourrait être à l'origine de cette relaxation.

Une caractéristique reste commune aux verres caractérisés lors de ces deux études : leur faible dimensionnalité. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier la GSH dans des verres dont le réseau est essentiellement formé de liaisons covalentes pouvant générer une

structure tridimensionnelle. Nous avons donc décidé de polariser thermiquement des verres du système Ge-(Ga,Sb)-S.

PARTIE A

Système Ge-Ga-Sb-S

1. Synthèse des matériaux

1.1. Choix des compositions

Les domaines vitreux dans les systèmes Ge-Sb-S et Ge-Ga-S ont été déterminés respectivement en 1974 [2] et 1978 [3]. Le système quaternaire Ge-Ga-Sb-S a été étudié au laboratoire et il a été montré que l'introduction d'antimoine dans le système Ge-Ga-S avait pour conséquence de stabiliser les compositions vitreuses de ce système [4]. Les domaines vitreux de ces trois systèmes sont représentés schématiquement dans la figure III.1. d'après les résultats donnés dans ces références.

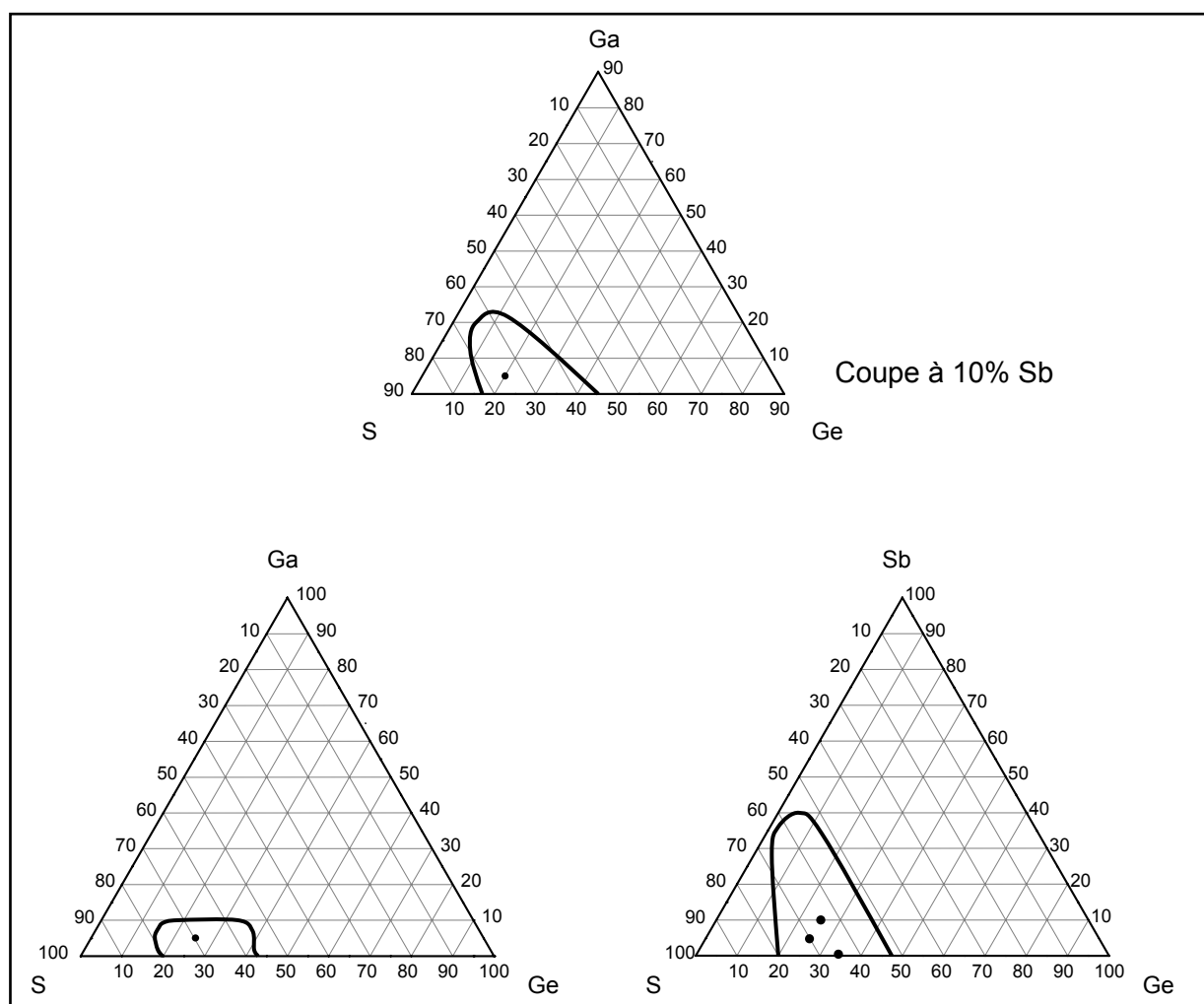


Figure III.1. : Domaines vitreux dans les systèmes Ge-Ga-Sb-S (coupe à 10% Sb), Ge-Ga-S et Ge-Sb-S. Les points représentent les compositions vitreuses étudiées dans ce chapitre.

Nous avons choisi la composition $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ (2S2G) dans le système Ge-Ga-Sb-S. Cette composition est thermiquement stable et a montré différentes qualités : cette matrice est capable d'accueillir de nombreuses terres-rares pour l'amplification optique (Er^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}) [4,5]. La mise en forme de cette composition s'est également montrée

aisée. Une fibre monomode ainsi que des fibres microstructurées de verre $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ ont pu être fabriquées [5]. Il est également possible de déposer des films minces issus de cette matrice par pulvérisation cathodique et ablation laser [6].

Afin de bien comprendre le rôle de chacun des éléments chimiques lors du traitement de polarisation thermique, nous avons choisi de synthétiser des compositions proches de la composition $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ dans les systèmes Ge-Sb-S et Ge-Ga-S. Dans ces systèmes, il est établi que les atomes de germanium et d'antimoine sont coordonnés par respectivement quatre et trois atomes de soufre [7]. Le cas du gallium est plus controversé mais il est généralement considéré comme se situant au centre de tétraèdres formés par quatre atomes de soufre [8]. Nous avons tout d'abord choisi d'étudier la composition $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ (2SG-10%Sb), cette composition est proche du verre $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ et respecte la stœchiométrie $(\text{GeS}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$, où $x = 16,7\%$. Le choix d'une composition dans le système Ge-Ga-S a été plus délicat, l'introduction de 10% de Ga a entraîné la cristallisation du verre et ne nous a pas permis d'obtenir un barreau avec les dimensions souhaitées. Notre choix s'est alors porté sur la composition $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{S}_{70}$ (S2G-5%Ga), afin de garantir une bonne homogénéité entre toutes les températures de transition vitreuse des verres étudiés. Cependant cette composition ne respecte pas la stœchiométrie où chaque atome de gallium ou de germanium est en site tétraédrique, entouré de quatre atomes de soufre, et présente un large excès de soufre. Nous avons décidé d'étudier l'influence de cet excès de soufre sur le processus de polarisation thermique en choisissant de synthétiser également le verre de composition $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ (2SG-5%Sb). Finalement, nous avons synthétisé la composition $\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$ (SG) qui ne contient ni gallium ni antimoine et que l'on considérera par la suite être équivalente à la stœchiométrie GeS_2 .

1.2. Synthèse des verres

1.2.1. Produits de départ

La présence d'impuretés dans les verres de silice, notamment la présence de sodium, est l'une des principales explications de la création d'une non linéarité d'ordre deux dans les verres d'oxydes. Afin de contrôler au maximum ce paramètre, nous avons choisi d'utiliser des produits de haute pureté chimique pour la synthèse de verres du système Ge-(Ga,Sb)-S. Les éléments germanium (Umicore), gallium (Cerac), antimoine (Cerac) et soufre (Strem) de pureté 99,999% ont été utilisés.

1.2.2. Montage

La technique utilisée pour la synthèse des verres est identique à celle utilisée pour la synthèse des verres de chalcogénures (Voir paragraphe 1.1.2., chapitre II). Le soufre

commercial est séché par chauffage à 125°C sous vide dynamique par pompage turbomoléculaire avant la synthèse. L'élément ainsi purifié est introduit dans le filtre du montage de silice, tandis que les éléments germanium, gallium et antimoine sont introduits dans le tube réactionnel (figure III.2.). Le soufre est distillé à 350°C et se condense dans le tube final avec les autres éléments (figure III.3.).

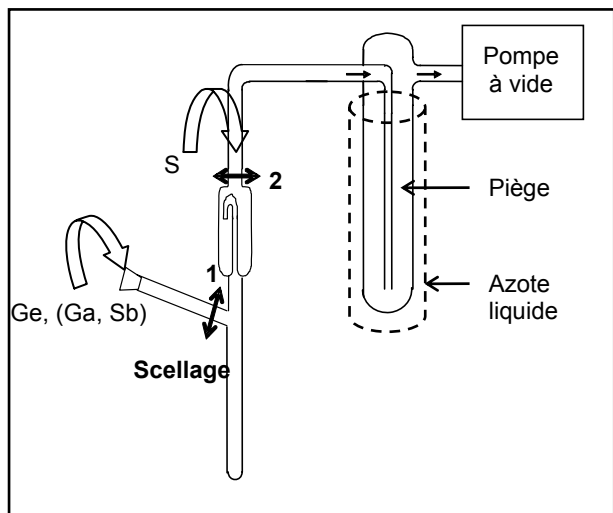


Figure III.2. : Montage de synthèse

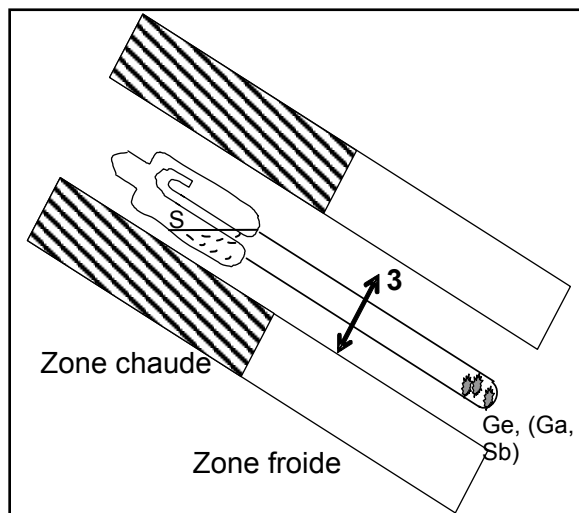


Figure III.3 : Distillation du soufre. Le tube est scellé après distillation en 3

1.2.3. Traitement thermique

Le tube réactionnel est scellé sous vide (10^{-5} mBar) et introduit dans un four basculant. Les différences de viscosité de chacune des compositions nous ont conduit à adapter le traitement thermique à chaque verre. Chaque mélange a été chauffé lentement ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) jusqu'à sa température d'homogénéisation (tableau III.1.) et le bain fondu a été mélangé à cette température durant douze heures. La vitesse approximative du refroidissement du mélange est donnée dans le tableau III.1. pour chaque verre en fonction de la nature de la trempe. On estime la vitesse du refroidissement du mélange à $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ lorsque le tube réactionnel de silice est trempé à l'air comprimé, à $50^{\circ}\text{C}/\text{s}$ lorsqu'il est trempé dans l'eau à température ambiante.

Chacun des verres ainsi obtenus ont été recuits 30 min à $T_g - 5^{\circ}\text{C}$ afin d'atténuer les contraintes mécaniques internes provoquées lors de la trempe. Notons que le verre SG présente en certains points des signes de cristallisation qu'il n'a pas possible d'éviter malgré une trempe rapide. Nous avons alors vérifié que les échantillons issus de ce verre ne présentaient pas de propriétés optiques non linéaires du second ordre avant le traitement de polarisation.

Nom du verre	Composition chimique	Température d'homogénéisation	Vitesse de la trempe
2S2G	$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$	800°C	50°C/min
S2G-5%Ga	$\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{S}_{70}$	800°C	50°C/min
2SG-10%Sb	$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$	850°C	50°C/min
2SG-5%Sb	$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_5\text{S}_{65}$	800°C	50°C/s
SG	$\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$	1000°C	50°C/s

Tableau III.1. : Température d'homogénéisation et vitesse de trempe appliquées lors de la synthèse des verres du système Ge-(Ga,Sb)-S

1.2.4. Mise en forme des échantillons pour la polarisation thermique

Des barreaux de 60 g de verre de très grande homogénéité chimique et optique sont obtenus et découpés à l'aide d'une scie à fil diamantée en échantillon de 20 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur. Les disques de verre sont tout d'abord polis à l'aide de papier abrasif puis à l'aide de poudre d'alumine (Al_2O_3) jusqu'à une taille de grain de 0,5 μm . Chaque barreau de verre permet d'obtenir une quinzaine d'échantillons identiques ce qui nous a permis de nous affranchir de tout problème de reproductibilité lors du traitement de polarisation thermique.

1.3. Propriétés physico-chimiques

1.3.1. Analyse chimique

1.3.1.1. Dosage des éléments

La composition chimique de chaque verre a été vérifiée par analyse EDS. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons massifs polis. Les pourcentages atomiques expérimentaux (%at exp.) de chaque élément sont donnés pour les différents verres dans le tableau III.2. ainsi que les compositions nominales (%at cal.).

Comme dans le cas des verres de chalc-halogénures, une différence entre la composition nominale et la composition réelle est observée et peut être associée la tension de vapeur élevée du soufre aux températures de trempe comparativement aux autres éléments. Toutefois, la technique de synthèse décrite dans le paragraphe 1.2.1. de ce chapitre permet d'obtenir des compositions identiques d'une synthèse à l'autre.

Composition	Ge (%at)		Ga (%at)		Sb (%at)		S (%at)	
	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
2S2G	21,8	20,0	4,6	5,0	10,4	10,0	63,2	65,0
S2G-5%Ga	27,4	25,0	4,7	5,0			67,9	70,0
2SG-10%Sb	26,6	25,0			10,5	10,0	62,9	65,0
2SG-5%Sb	27,0	25,0			5,3	5,0	67,7	70,0
SG	36,5	33,0					63,5	67,0

Tableau III.2. : Composition chimique des verres du système Ge-(Ga,Sb)-S obtenue par analyse EDS

1.3.1.2. Dosage des impuretés

Les concentrations de certaines impuretés telles que l'hydrogène et le sodium ont été évaluées. On considère que le taux d'impuretés est indépendant de la composition et que les concentrations en hydrogène et sodium sont identiques d'un verre à l'autre. L'hydrogène est présent dans les verres essentiellement dans les groupements S-H et O-H. Le taux d'hydrogène provenant des groupements X-H (X= S, O) a été évalué à l'aide du spectre de transmission infrarouge d'un échantillon massif et à l'aide du spectre d'atténuation d'une fibre monindice de verre 2S2G (figure III.11.) synthétisé dans des conditions expérimentales identiques.

En effet, la concentration massique en groupement X-H, $[X-H]_{\text{ppm}}$ est donnée par la relation :

$$[X-H]_{\text{ppm}} = \frac{\alpha_{\text{dB/m}}}{\epsilon_{\text{dB/m/ppm}}} \quad (\text{III.1.})$$

$\alpha_{\text{dB/m}}$: atténuation de la fibre de verre 2S2G en dB/m à la longueur d'onde λ de vibration de la liaison X-H

$\epsilon_{\text{dB/m/ppm}}$: coefficient d'extinction de la bande d'absorption de la liaison X-H à la longueur d'onde λ

La vibration des groupements O-H induit la présence d'une bande d'absorption caractéristique à $\lambda = 2,92 \mu\text{m}$. L'atténuation de la fibre de verre 2S2G est d'environ 1 dB/m à cette longueur d'onde et le coefficient d'extinction de la bande d'absorption est : $\epsilon_{\text{dB/m/ppm}} = 5,0 \text{ dB/m/ppm}$ [9]. La concentration massique en groupement O-H a donc été évaluée à 0,2 ppm.

Le taux d'hydrogène présent dans les groupements S-H n'a pas pu être déterminé à partir du spectre d'atténuation de la fibre 2S2G pour la bande d'absorption située à $\lambda = 4,01 \mu\text{m}$ à cause de la saturation de l'atténuation du signal à cette longueur d'onde. De plus, nous

n'avons pas pu calculer la concentration en groupement S-H à l'aide de l'atténuation de la bande d'absorption située à 3,11 μm , également attribuée à la vibration de la liaison S-H, car son coefficient d'extinction n'a pas été calculé. La concentration en entités S-H a donc été calculée à partir du spectre de transmission optique du verre 2S2G. L'atténuation liée à la vibration de la liaison S-H a été calculée d'après la formule :

$$\alpha_{\text{dB/m}} = \alpha_{\text{m}^{-1}} \frac{10}{\ln 10} \quad (\text{III.2.})$$

$\alpha_{\text{m}^{-1}}$: coefficient d'absorption en m^{-1} d'un échantillon massif de verre 2S2G à la longueur d'onde $\lambda = 4,01 \mu\text{m}$

L'atténuation du verre 2S2G à 4,01 μm , calculée pour quatre échantillons issus de synthèses différentes, est d'environ 110 dB/m. Le coefficient d'extinction de la bande d'absorption liée à la vibration de la liaison S-H située à $\lambda = 4,01 \mu\text{m}$ est : $\epsilon_{\text{dB/m/ppm}} = 2,3 \text{ dB/m/ppm}$ [10]. La concentration massique en groupement S-H a donc été estimée à environ 50 ppm.

L'analyse de l'échantillon 2SG-10%Sb par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) a permis d'estimer la concentration en ions Na^+ dans nos matériaux. Cette pollution peut s'expliquer par une pollution des réactifs chimiques. La calibration de la concentration en sodium a été réalisée à l'aide d'un échantillon de référence (Verre silicate SRM610). L'analyse SIMS a ainsi permis d'évaluer le taux de sodium à une concentration de l'ordre de 1 à 10 ppm. Cette analyse a également confirmé que la concentration en hydrogène était comprise entre 10 et 100 ppm.

Les bandes d'absorption associées aux vibrations des liaisons Ge-O, Ga-O et Sb-O sont situées à des longueurs d'ondes supérieures ou égales à 7,9 μm . Or la fenêtre de transmission de la fibre est limitée à 6 μm dans l'infrarouge, ce phénomène est lié à l'absorption totale du signal vraisemblablement par les vibrations du réseau. Le taux d'oxygène n'a donc pas pu être évalué à l'aide du spectre d'atténuation de la fibre de verre 2S2G. De plus, l'étalon utilisé en analyse SIMS est un verre à base d'oxydes, son taux d'oxygène est par conséquent beaucoup plus important que dans nos verres et ne nous a pas permis d'obtenir d'information concernant la concentration en oxygène dans nos matériaux. Le tableau III.3. récapitule les concentrations en impuretés présentes dans les verres du système Ge-(Ga,Sb)-S. Les concentrations de ces mêmes impuretés sont données dans un verre commercial de silice (Infrasil, Heraeus) à titre comparatif.

Composition	Concentration massique (ppm)		
	S-H	O-H	Na ⁺
Ge-(Ga,Sb)-S	10-100	<1	1-10
SiO ₂ (Infrasil)		<8	1

Tableau III.3. : Concentrations des impuretés dans les verres du système Ge-(Ga,Sb)-S et dans un verre commercial de silice (Infrasil, Héreaus)

1.3.2. Analyse thermique

Les analyses calorimétriques différentielles ont été réalisées sur des morceaux massifs de verre d'une masse de l'ordre de 20 mg, chauffés jusqu'à 500°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. Elles ont été effectuées dans des creusets en aluminium sertis afin d'éviter tout dégagement gazeux lors de la chauffe.

Les analyses thermodilatométriques ont été réalisées sur des échantillons cylindriques à faces parallèles et polies de 10 mm de diamètre et de 5 mm de hauteur, chauffés jusqu'à 250°C sous argon avec une vitesse de montée en température de 2°C/min et soumis à une force de 0,05 N. Les coefficients de dilatation ont été calculés pour un intervalle de température de 100 à 200°C pour chaque échantillon. Les résultats des analyses thermiques sont donnés dans le tableau III.4..

Composition	Tg (°C) ± 2°C	$\alpha \times 10^7 \text{ (K}^{-1}\text{)}$ $\pm 5 \times 10^7 \text{ K}^{-1}$
2S2G	305	151
S2G-5%Ga	335	162
2SG-10%Sb	355	156
2SG-5%Sb	315	182
SG	490	135

Tableau III.4. : Température de transition vitreuse Tg et coefficient de dilatation α des verres 2S2G, S2G-5%Ga, 2SG-10%Sb, 2SG-5%Sb et SG

L'analyse calorimétrique différentielle du verre SG nous a montré une forte dérive du flux thermique avec la montée en température. Il nous a été difficile voire impossible de mesurer la température de transition vitreuse expérimentalement. Par conséquent, la valeur de Tg donnée dans le tableau III.4. correspond à la valeur de la littérature [11].

Les mesures des températures de transition vitreuse et des coefficients de dilatation des verres étudiés nous informent sur la rigidité du réseau. Le verre SG présente la valeur de Tg la plus haute ainsi que la valeur de α la plus faible. Ces données lui confèrent un caractère très rigide par rapport aux autres matériaux. Hormis le verre SG, tous les verres que nous

avons choisis ont des températures de transition vitreuse relativement proches. Ceci peut s'expliquer par une concentration en germanium voisine dans ces matériaux (entre 20 et 25% atomique). Cette homogénéité de la valeur de T_g nous a permis d'appliquer, lors d'une première approche, les mêmes conditions de polarisation thermique pour les différentes compositions.

1.4. Propriétés optiques linéaires

1.4.1. Transmission optique

Les spectres de transmission des verres 2S2G, S2G-5%Ga, 2SG-10%Sb, 2SG-5%Sb et SG ont été enregistrés dans les domaines visible- proche infrarouge (Spectromètre double faisceau, Varian Cary 5) et infrarouge (Spectromètre à Transformée de Fourier, Bruker) à partir d'échantillons de 1 mm d'épaisseur.

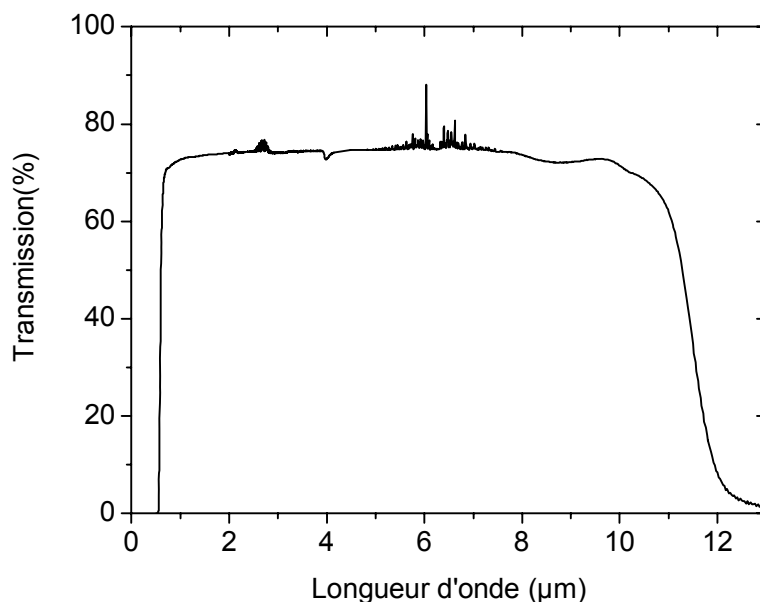


Figure III.4. : Spectre de transmission du verre 2S2G

Par souci de clarté, seul le spectre de transmission du verre 2S2G est représenté dans la figure III.4.. Les spectres de transmission des autres verres diffèrent de celui représenté par :

- ✓ leur maximum de transmission, associé aux pertes par réflexion de Fresnel. Dans le cas des compositions étudiées nous avons pu observer que le maximum de transmission variait de 75% dans le cas du verre 2S2G à 79% dans le cas des verres SG et S2G, en accord avec leur indice de réfraction respectif.
- ✓ leur limite de transmission aux courtes longueurs d'onde, associée à l'énergie de leur bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction.

La fermeture des fenêtres de transparence dans le moyen infrarouge est située à $11\ \mu\text{m}$ pour les 5 compositions étudiées pour des échantillons massifs de $1\ \text{mm}$ d'épaisseur, à $6\ \mu\text{m}$ pour la composition 2S2G pour une fibre d'environ $2\ \text{m}$ de longueur. Ce phénomène est dû à l'absorption multiphonon des matrices essentiellement due à la vibration des liaisons Ge-S, ou Ga-S dans le cas des verres 2S2G et S2G-5%Ga.

1.4.2. Longueur d'onde de coupure

La palette de couleur des verres étudiés pour la GSH s'étend du jaune dans le cas du verre SG au rouge dans le cas du verre 2S2G. La couleur des matériaux nous montre qu'une partie du spectre de la lumière blanche est absorbée et que la limite de transparence est différente pour chaque matériau. La longueur d'onde de coupure, λ_c , a été calculée pour chaque composition à partir de leur spectre de transmission dans le domaine visible (figure III.5.). Elle a été déterminée lorsque le coefficient d'absorption de chaque verre est égal à $10\ \text{cm}^{-1}$. L'énergie associée à cette longueur d'onde, E_{opt} , a également été calculée. Cette énergie peut être en première approximation assimilée avec l'énergie de la bande interdite E_g . Les résultats des calculs des longueurs d'onde de coupure sont donnés dans le tableau III.5. ainsi que l'énergie qui leur est associée.

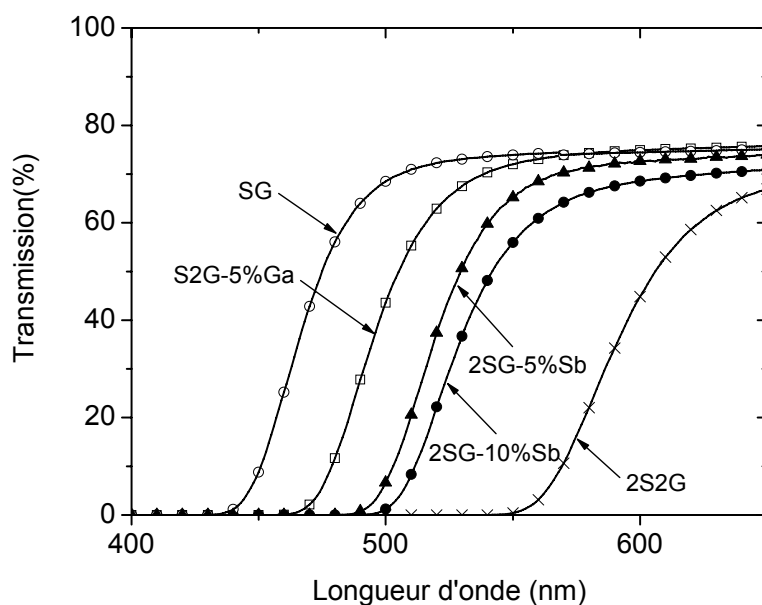


Figure III.5. : Spectre de transmission dans le domaine visible des verres 2S2G (\times), S2G-5%Ga (\square), 2SG-10%Sb (\bullet), 2SG-5%Sb (\blacktriangle) et SG (\circ)

L'introduction de gallium et/ou d'antimoine dans la matrice vitreuse Ge-S entraîne un déplacement de la longueur d'onde de coupure vers les grandes longueurs d'onde. Ce phénomène peut être en partie expliqué par l'électronégativité plus faible de ces deux

éléments par rapport au germanium et au soufre. Il apparaît alors que des nouveaux niveaux d'énergie puissent s'intercaler entre la bande de valence et la bande de conduction dans le diagramme de bande du verre SG, dont la bande de valence est principalement constituée d'orbitales liantes σ et d'orbitales non liantes les plus hautes en énergie. La diminution de l'énergie de la bande interdite implique donc une augmentation de la longueur d'onde de coupure.

Composition	λ (nm) $\lambda \pm 3$ nm	E_{opt} (eV) $E_{opt} \pm 0,01$ eV
2S2G	584	2,12
S2G-5%Ga	491	2,52
2SG-10%Sb	524	2,37
2SG-5%Sb	515	2,41
SG	462	2,68

Tableau III.5. : Longueur de coupure et énergie associée des verres 2S2G, S2G-5%Ga, 2SG-10%Sb, 2SG-5%Sb et SG

L'introduction d'antimoine est d'autant plus critique que sa présence implique l'introduction d'orbitales occupées par les électrons de sa paire libre plus hautes en énergie (5s) dans le diagramme de bandes. C'est pourquoi, on observe un décalage plus important de la longueur d'onde de coupure vers des plus grandes longueurs d'onde dans le cas du verre 2SG-5%Sb que dans le cas du verre S2G-5%Ga.

1.4.3. Indice de réfraction linéaire

1.4.3.1. Mesures expérimentales

Les indices de réfraction des verres 2S2G et 2SG-10%Sb ont été mesurés au Laboratoire des Fluorures de l'Université du Mans, en utilisant la technique du couplage de prisme sur des échantillons d'environ 1 mm d'épaisseur aux longueurs d'ondes de 633, 1304 et 1540 nm. Les résultats des mesures des indices de réfraction sont donnés dans le tableau III.6..

Composition	$n \pm 0,001$		
	$\lambda = 633$ nm	$\lambda = 1304$ nm	$\lambda = 1540$ nm
2S2G	2,358	2,258	2,251
2SG-10%Sb	2,301	2,208	2,200
SG	2,119	2,055	2,049

Tableau III.6. : Indice de réfraction linéaire des verres 2S2G et 2SG-10%Sb mesurés à $\lambda = 633$, 1304 et 1540 nm

L'introduction de gallium entraîne une hausse de l'indice de réfraction linéaire. Le caractère métallique du gallium induit une délocalisation accrue des électrons de la bande de valence. Le verre est donc plus facilement polarisable et l'indice de réfraction linéaire augmente.

1.4.3.2. Loi de Cauchy

Les mesures expérimentales des indices de réfraction nous ont permis de tracer les droites correspondant à la loi de Cauchy, décrivant la variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde :

$$n = n_0 + \frac{A}{\lambda^2} \quad (\text{III.1})$$

n : indice de réfraction linéaire

λ : longueur d'onde

n_0, A : constantes

Les points expérimentaux correspondant à la fonction $n = f(1/\lambda^2)$ pour les trois compositions sont représentés dans la figure III.6. ainsi que leur régression linéaire.

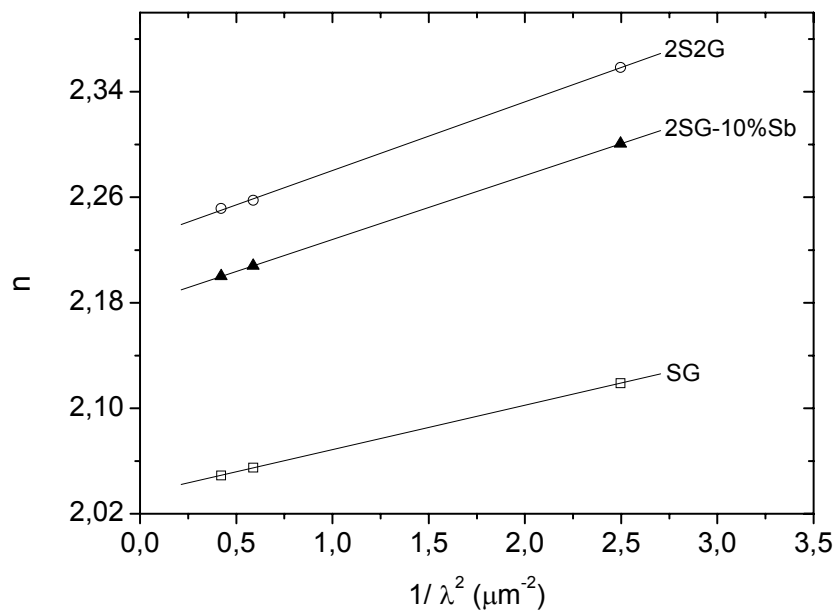


Figure III.6. : Loi de Cauchy pour les verres 2S2G (○), 2SG-10%Sb (▲) et SG (□)

Les régressions linéaires du type $n = n_0 + \frac{A}{\lambda^2}$ obtenues à partir des points expérimentaux nous ont permis de déterminer les constantes n_0 et A pour les verres 2S2G, 2SG-10%Sb et

SG et par conséquent la loi Cauchy s'écrit pour ces trois compositions (λ représente la longueur d'onde en micromètres) :

$$\checkmark \text{ Verre 2S2G : } n = 2,228 + \frac{0,052}{\lambda^2} \quad (\text{III.2.})$$

$$\checkmark \text{ Verre 2SG-10\%Sb : } n = 2,179 + \frac{0,048}{\lambda^2} \quad (\text{III.3.})$$

$$\checkmark \text{ Verre SG : } n = 2,035 + \frac{0,034}{\lambda^2} \quad (\text{III.4.})$$

1.4.3.3. Longueur de cohérence

Seules les principales compositions étudiées en GSH – c'est-à-dire les verres 2S2G, 2SG-10%Sb et SG - ont fait l'objet d'une caractérisation précise de leur indice de réfraction afin de déterminer leur longueur de cohérence à la longueur d'onde $\lambda = 1904$ nm. Les lois de Cauchy déterminées dans le paragraphe précédent nous ont permis d'estimer la valeur des indices de réfraction des verres 2S2G, 2SG-10%Sb et SG aux longueurs d'onde de l'onde de pompe et de l'onde de second harmonique lors de la GSH.

Ces valeurs d'indices de réfraction linéaires nous ont permis de calculer les longueurs de cohérence pour ces trois compositions grâce à la formule :

$$Lc = \frac{\lambda_{\omega}}{4 \cdot (n_{2\omega} - n_{\omega})}$$

Les indices de réfractons des verres 2S2G, 2SG-10%Sb et SG sont donnés dans le tableau III.7., ainsi que leur longueur de cohérence pour une longueur d'onde de l'onde de pompe $\lambda = 1904$ nm.

Composition	n_{ω} $\lambda = 1904$ nm	$n_{2\omega}$ $\lambda = 952$ nm	Lc (μm)
2S2G	2,242	2,285	11,1
2SG-10%Sb	2,192	2,232	11,9
SG	2,044	2,072	17,0

Tableau III.7. : Indices de réfraction linéaires et longueur de cohérence des verres 2S2G, 2SG-10%Sb et SG à la longueur d'onde de l'onde de pompe $\lambda = 1904$ nm

Les indices de réfraction linéaires des verres S2G-5%Ga et 2SG-5%Sb n'ont pas été mesurés par conséquent leur longueur de cohérence à la longueur d'onde de pompe n'a pas été calculée. On peut cependant penser que ces valeurs doivent être proches de celles

calculées pour les verres 2S2G, 2SG-10%Sb et SG. On peut estimer que les longueurs de cohérence des verres S2G-5%Ga et 2SG-5%Sb sont comprises entre 12 et 18 μ m.

2. Etude structurale par Spectroscopie Raman

2.1. Conditions expérimentales

Les spectres Raman des verres 2S2G, S2G-5%Ga, 2SG-10%Sb, 2SG-5%Sb et SG ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de diffusion Raman confocal. Les mesures ont été réalisées à température ambiante à la surface des échantillons polis. La longueur d'excitation est de 730 nm et les spectres ont été collectés de 140 à 520 cm^{-1} .

2.2. Résultats

2.2.1. Normalisation des spectres

Les intensités réduites ont été calculées pour chaque spectre Raman d'après la normalisation décrite dans le paragraphe 3.1. du chapitre I. Les spectres Raman ont ensuite été normalisés par rapport à l'intégrale de la bande de vibration comprise entre 250 et 520 cm^{-1} afin de prendre en compte l'ensemble des densités d'état des modes de vibration. Les spectres normalisés ainsi obtenus pour les verres 2S2G, S2G-5%Ga, 2SG-10%Sb, 2SG-5%Sb et SG sont représentés dans la figure III.7..

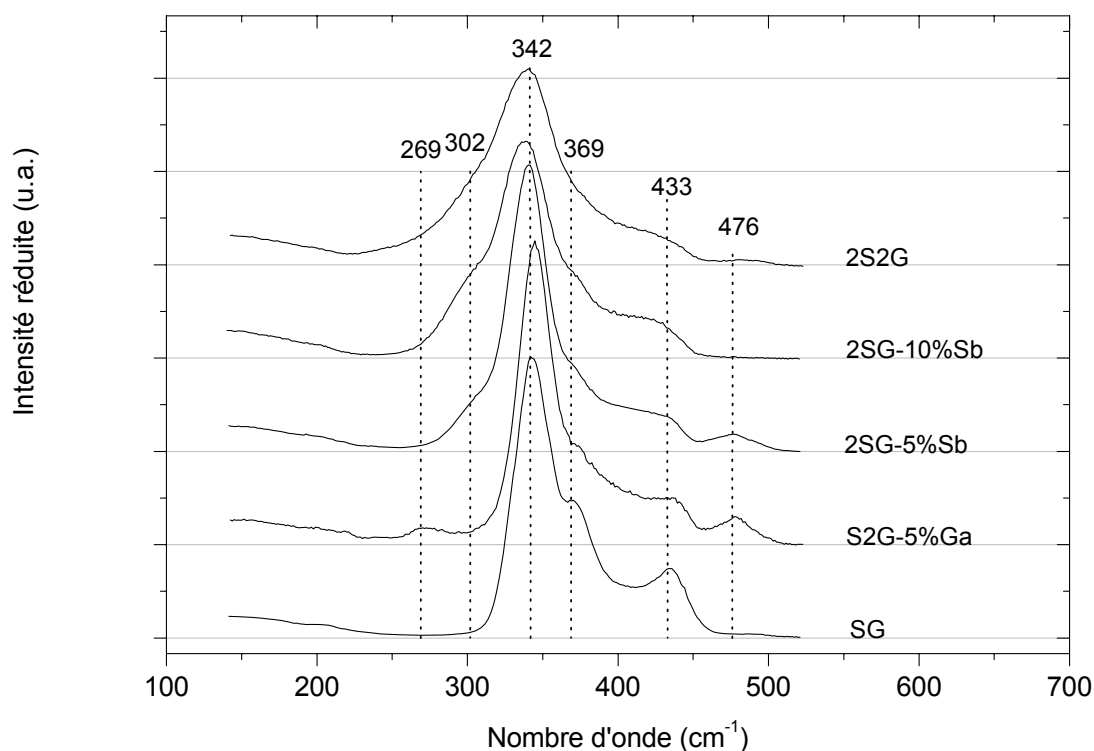


Figure III.7. : Spectre Raman normalisé des verres 2S2G, S2G-5%Ga, 2SG-10%Sb, 2SG-5%Sb et SG

2.2.1.1. Verre SG

Comme nous l'avons décrit plus précisément dans le chapitre II, le spectre Raman du verre SG est dominé par la présence de la bande située à 342 cm^{-1} , liée au mode d'élongation symétrique des tétraèdres $[\text{GeS}_4]$. On peut également observer les bandes de vibration liées à l'organisation tridimensionnelle du réseau : la bande située à 433 cm^{-1} est associée à la vibration de la liaison Ge-S lorsque les tétraèdres sont connectés entre eux par les sommets. La bande située 369 cm^{-1} peut quant à elle être associée au mode « compagnon » du mode ν_1 associé à l'ordre à moyenne distance. La bande de vibration située à 269 cm^{-1} et associée à la vibration des liaisons homopolaires Ge-Ge dans les groupements de type éthane $\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3$ est absente du spectre Raman du verre SG, ainsi que la bande située à 476 cm^{-1} associée à la vibration de la liaison S-S dans les entités S_8 . Ces observations nous indiquent que la composition semble respecter la stœchiométrie GeS_2 et que le réseau vitreux du verre SG est essentiellement constitué de tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ connectés entre eux par les sommets ou par arête commune.

2.2.1.2. Verres 2SG-5%Sb et 2SG-10%Sb

Dans le cas des verres 2SG-5%Sb et 2SG-10%Sb, l'introduction d'antimoine dans la matrice vitreuse SG entraîne l'apparition d'un nouveau mode de vibration à 302 cm^{-1} . Cette bande est associée à la vibration de la pyramide trigonale $[\text{SbS}_3]$ [7]. Le recouvrement de cette nouvelle bande avec la bande située à 342 cm^{-1} entraîne un léger déplacement de la bande principale vers des nombres d'ondes plus bas. Dans le cas du verre 2SG-10%Sb respectant la stœchiométrie $(\text{GeS}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ où $x = 16,7\%$ molaire, aucune autre bande n'apparaît sur le spectre Raman. Le réseau vitreux est donc essentiellement constitué de tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ et de pyramides $[\text{SbS}_3]$ connectés entre eux par les sommets ou par arête commune.

La composition du verre 2SG-5%Sb ne respecte pas la stœchiométrie $(\text{GeS}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$. L'excès de soufre induit la formation de liaison S-S comme nous le montre l'apparition de la bande de vibration située à 476 cm^{-1} , associée à la vibration des liaisons S-S. On peut également observer une baisse significative du rapport I_{369}/I_{342} et I_{433}/I_{342} , rapports des intensités des bandes situées respectivement à 369 cm^{-1} et à 433 cm^{-1} , associées à l'ordre à moyenne distance, sur celle de la bande située à 342 cm^{-1} . Cette baisse peut être non seulement naturellement attribuée à l'introduction d'antimoine mais aussi à l'introduction de soufre en excès.

L'introduction de soufre en excès semble en effet provoquer une diminution accrue de l'association des tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ par les sommets ou par arête commune comme nous le montre l'évolution de l'intensité des bandes situées 369 et 433 cm^{-1} . Une évolution similaire de la connexion des tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ et des pyramides trigonales $[\text{SbS}_3]$ entre eux peut

également être attendue mais la seule technique d'analyse par spectroscopie de diffusion Raman ne suffit pas à mettre en évidence ce phénomène.

Finalement, deux hypothèses s'affrontent au sujet de la structure des verres $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ riches en soufre, $x > 0,67$. Le réseau peut être tout d'abord considéré comme un assemblage de tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ connectés entre eux par l'intermédiaire de ponts soufrés S_n . Il peut également être décrit en considérant un réseau tridimensionnel de tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ connectés entre eux par un atome de soufre unique, les atomes de soufre excédentaires formant alors des anneaux S_8 dissous dans la structure. Parallèlement, il est à noter qu'une étude récente du verre $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ où $x = 0,80$ par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a montré que la structure de cette matrice était principalement formée d'entités tétraédriques $[\text{GeSe}_4]$ et d'anneaux Se_6 [12].

Dans le cas du verre 2SG-5%Sb, l'introduction d'un excès de soufre induit bien l'apparition d'une bande située à 476 cm^{-1} sur son spectre Raman, liée à la vibration de la liaison S-S observée dans le spectre Raman du soufre moléculaire S_8 [13]. Cependant les autres bandes caractéristiques des entités S_8 , notamment une bande de forte intensité située à environ 218 cm^{-1} , ne sont pas visibles sur le spectre du verre 2SG-5%Sb. Par conséquent l'hypothèse d'une structure constituée de tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ et de pyramides $[\text{SbS}_3]$ connectés entre eux par un ou deux atomes de soufre reste privilégiée.

2.2.1.3. Verre S2G-5%Ga

Comme dans les cas des verres SG et 2SG- $x\%$ Sb ($x = 5, 10$), le spectre Raman du verre S2G-5%Ga est dominé par la présence de la bande située à 342 cm^{-1} . Il a été montré dans les verres du système Ge-Ga-S que le gallium occupait préférentiellement des sites tétraédriques formés par quatre atomes de soufre [8]. Dans ces conditions et de part la proximité des masses molaires des atomes Ge et Ga, la bande située à 342 cm^{-1} peut être décrite comme le recouvrement des bande d'élongation symétrique des tétraèdre $[\text{GeS}_4]$ et $[\text{GaS}_4]$, généralement visible à 350 cm^{-1} [8].

Comme dans le cas du verre 2SG-5%Sb, la composition du verre S2G-5%Ga ne respecte pas la stœchiométrie selon laquelle les atomes de germanium et de gallium sont coordonnés par quatre atomes de soufre et un excès de soufre a été introduit. Ceci provoque l'apparition de la bande située à 476 cm^{-1} . Comme dans le cas du verre 2SG-5%Sb, on observe également une baisse des rapports I_{369}/I_{342} et I_{433}/I_{342} que l'on peut associer à l'affaiblissement de l'ordre à moyenne distance du fait de l'introduction de gallium et de l'excès de soufre. Cependant, la présence de gallium induit l'apparition d'un nouveau mode de vibration à 269 cm^{-1} . Cette bande de vibration est le plus souvent attribuée à la vibration des liaisons homopolaires Ge-Ge ou Ga-Ga ou éventuellement Ge-Ga dans les entités de

type éthane $S_3Ge(Ga)-(Ga)GeS_3$. La présence de ce mode de vibration est le plus souvent associée à un déficit de soufre [14,15]. Il apparaît ici clairement que la formation de ces liaisons métalliques est possible malgré le large excès de soufre introduit. Ce phénomène, inexistant dans le cas des verres du système Ge-S [14] ou Ge-Sb-S [7], semble être une particularité liée à la présence de gallium dans le verre.

La figure III.8. montre les spectres Raman non réduits, normalisés par rapport à l'intégrale de la bande de vibration comprise entre 250 et 520 cm^{-1} , des verres S2G-5%Ga et 2SG-5%Sb ainsi que celui du verre 2S2G pour les bas nombres d'onde. Contrairement au verre 2SG-5%Sb, les bandes de vibrations attribuées aux vibrations des entités S_8 sont clairement visibles à 151 et 218 cm^{-1} [13] sur le spectre Raman du verre S2G-5%Ga. Cette observation a été déjà été reportée lors de l'étude par spectroscopie de diffusion Raman dans le verre $Ge_{23}Ga_{10}S_{67}$ présentant également un excès de soufre [16]. Deux hypothèses peuvent alors être proposées afin d'expliquer la présence simultanée des trois bandes situées à 151, 218 et 269 cm^{-1}

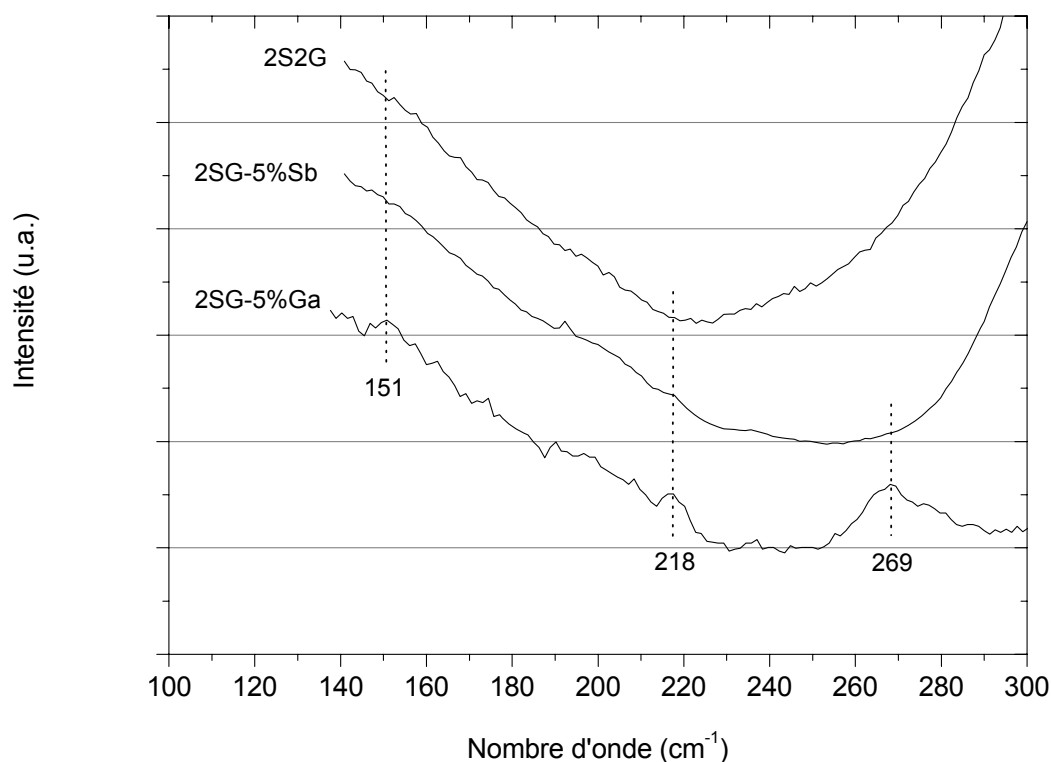


Figure III.8. : Spectre Raman normalisé des verres S2G-5%Ga, 2SG-5%Sb et 2S2G aux bas nombres d'onde

Tout d'abord, la structure du verre S2G-5%Ga peut être plus complexe que résultant de la simple connexion des tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ et $[\text{GaS}_4]$ par les sommets par l'intermédiaire d'un ou deux atomes de soufre. Il apparaît en effet qu'une séparation de phase soit éventuellement possible entre une phase riche en métal, qui peut être mise en évidence par l'apparition de la bande située à 269 cm^{-1} , et entre une phase riche en entités S_8 , mise en évidence par la présence des bandes situées à 151, 218 et 476 cm^{-1} . Contrairement au germanium et à l'antimoine, bons formateurs de réseau, le gallium apparaît comme un mauvais formateur de verre et provoque probablement une faible démixtion dans le verre.

Ensuite, la question de l'attribution de la bande située à 269 cm^{-1} à la vibration des liaisons intermétalliques des groupements $\text{S}_3(\text{Ga})\text{Ge}-\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_3$ peut se poser. Cette bande est en effet généralement observée à des nombres d'ondes plus bas, aux environs de 250 cm^{-1} , dans les verres du système $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ [14] et pourrait être attribuée à un mode de vibration d'entités à base de gallium non déterminé actuellement.

2.2.1.4. Verre 2S2G

Enfin, le spectre Raman du verre 2S2G présente une large bande de 220 à 520 cm^{-1} , due au recouvrement des bandes liées aux vibrations des entités $[\text{GeS}_4]$, $[\text{GaS}_4]$, $[\text{SbS}_3]$ et à la présence d'une bande de vibration de faible intensité située à 476 cm^{-1} . Cependant d'après les concentrations de chaque élément obtenues par l'analyse EDS et en considérant la formation d'entités $[\text{GeS}_4]$, $[\text{GaS}_4]$ et $[\text{SbS}_3]$, le verre 2S2G ne présente a priori pas d'excès de soufre, au contraire la quantité de soufre est insuffisante pour permettre la formation de ces entités structurales. La présence de la bande à 476 cm^{-1} pourrait alors être attribuée à la formation de domaines nanométriques comme dans le cas du verre S2G-5%Ga. Ce phénomène reste difficile à mettre en évidence. En effet, la bande située à 269 cm^{-1} n'est pas visible sur le spectre du verre 2S2G mais peut être masquée par la bande située à 302 cm^{-1} . De plus, les autres bandes associées à la présence d'entités S_8 ne sont pas non plus observables à bas nombre d'onde (figure III.9.).

L'introduction d'antimoine dans la matrice vitreuse Ge-S induit une diminution de la rigidité du réseau avec la formation d'entités pyramidales trigonales $[\text{SbS}_3]$ diminuant le nombre d'interconnexions entre les unités structurales. L'introduction d'un excès de soufre dans les verres Ge-Ga-S et Ge-Sb-S entraîne également une décroissance accrue de la rigidité de leur réseau par la création de ponts S-S entre les unités structurales $[\text{GeS}_4]$, $[\text{GaS}_4]$ ou $[\text{SbS}_3]$ ou par la formation d'anneaux S_8 dispersés dans la structure. L'influence de l'introduction de gallium sur la structure de ces verres à base de sulfures reste difficile à déterminer. Des études complémentaires pourraient être envisagées sur les verres du système Ge-Ga-S afin de mieux comprendre leur organisation structurale. Finalement et

dans une première approche, on peut assimiler l'organisation structurale du verre 2S2G à celle du verre 2SG-10%Sb et celle du verre S2G-5%Ga à celle du verre 2SG-5%Sb.

3. Fibrage des verres 2S2G et 2SG-10%Sb

3.1. Généralités

La mise en forme des verres constitue une part importante de l'étude de ces matériaux pour des applications optiques. Nous avons choisi de fibrer deux verres parmi les compositions étudiées présentant le meilleur compromis entre la capacité du fibrage et la réponse non linéaire du matériau. La composition 2S2G, déjà étudiée au laboratoire pour la réalisation de fibres monomodes et de fibres microstructurées [5], a été fibrée afin d'évaluer l'atténuation du verre de cœur à la longueur d'onde de télécommunication $\lambda = 1550$ nm. La composition 2SG-10%Sb a été fibrée, quant à elle pour la première fois au laboratoire, afin de montrer la faisabilité du fibrage en définissant les paramètres adéquats.

3.2. Techniques de fibrage

3.2.1. Synthèse des verres

Les fibres optiques ont été obtenues par étirage d'une préforme. Pour cela, des barreaux monoindices de verres 2S2G et 2SG-10%Sb ont été synthétisés. La synthèse des barreaux est identique à celle utilisée pour le verre 2S2G élaboré pour la polarisation thermique (paragraphe 1.2.). Des barreaux de 25 g de verre de 100 mm de hauteur et de 10 mm de diamètre dans le cas du verre 2S2G et de 30 g de 100 mm de hauteur et de 12 mm de diamètre dans le cas du verre 2SG-10%Sb ont ainsi été réalisés.

3.2.2. Principe du fibrage

La technique de fibrage a consisté à étirer par chauffage au-dessus de leur température de transition vitreuse ces barreaux afin de former une fibre de 400 μ m de diamètre. Le diamètre de fibre relativement large a été choisi dans le but de faciliter l'injection de la lumière dans la fibre lors de la mesure de l'atténuation. La figure III.9. représente schématiquement la tour de fibrage utilisée au laboratoire. La préforme est maintenue verticalement dans l'enceinte de fibrage à l'aide d'une pince. Sa position est ajustée de manière à ce que son extrémité inférieure se trouve au centre du four annulaire. L'enceinte de fibrage est balayée pendant plusieurs heures avant le chauffage par un flux d'hélium afin d'éliminer les traces d'humidité présentes dans l'enceinte et sur le barreau de verre. Le flux d'hélium est maintenu durant toute la mise en forme afin d'éviter l'oxydation de la surface de la préforme ou une réaction avec des éventuelles traces d'eau présentes sur la préforme. De plus, du fait de ses bonnes propriétés de conductivité thermique, le flux gazeux permet de conserver une bonne homogénéité de la température autour de la préforme dans le four annulaire.

L'extrémité du barreau est chauffée lentement ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) à la température de fibrage. La température de fibrage est définie pour une viscosité d'environ 10^5 poises. Après quelques minutes, le verre se ramollit et une goutte de verre se forme à l'extrémité de la préforme. Sous l'effet de la gravité, la goutte tombe et amorce le fibrage en entraînant avec elle un fil de verre, fixé par la suite sur le tambour d'enroulement.

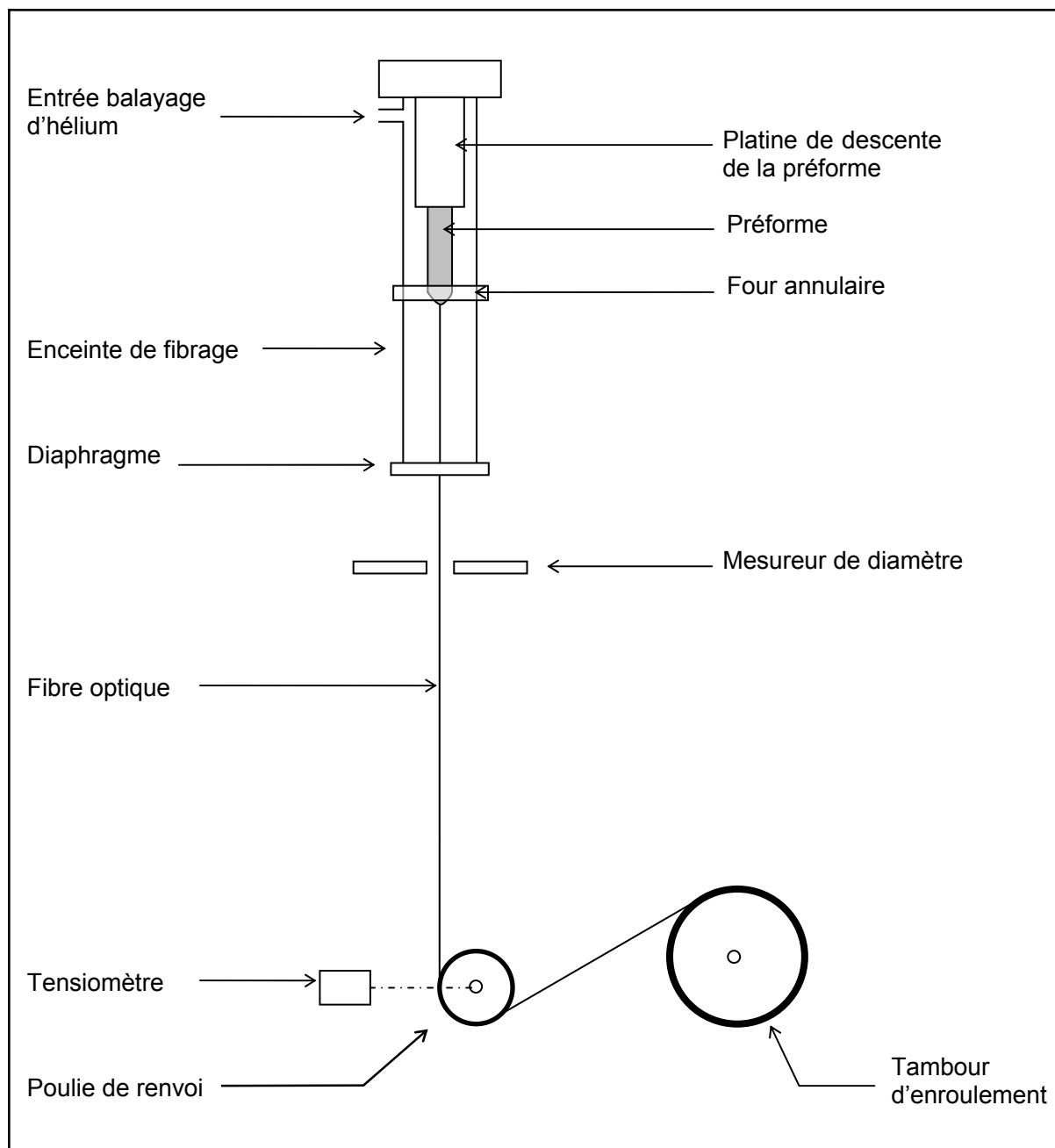


Figure III.9. : Schéma de la tour de fibrage

Le diamètre de la fibre est ensuite contrôlé à l'aide de deux paramètres :

- ✓ La descente de la préforme dans l'enceinte de fibrage : lorsque la descente de la préforme est rapide, l'apport de matière au niveau du four est important et conduit à une augmentation du diamètre de la fibre.
- ✓ La vitesse d'enroulement du tambour : la diminution de la vitesse d'enroulement du tambour entraîne également un élargissement de la fibre pour une vitesse de descente de préforme constante.

3.2.3. Paramètres de fibrage

Il est difficile de connaître exactement la température du barreau de verre au moment du fibrage. Seule la température de consigne du four est connue. La température de consigne pour le fibrage du verre 2S2G est bien connue et a été fixée à 520°C. Dans le cas du verre 2SG-10%Sb, il a fallu adapter la température du four afin d'amorcer la formation de la goutte. Les paramètres des fibrage des verres 2S2G et 2SG-10%Sb sont donnés dans le tableau III.8..

Composition	2S2G	2SG-10%Sb
Température de transition vitreuse (°C)	305	355
Diamètre de la préforme (mm)	10	12
Diamètre de la fibre (µm)	400	400
Température de consigne (°C)	520	620
Vitesse de descente de la préforme (mm/min)	3,26	2
Vitesse d'enroulement du tambour (m/min)	2	1,74

Tableau III.8. : Paramètres de fibrage des fibres monoindices des verres 2S2G et 2SG-10%Sb

La vitesse de descente de la préforme et la vitesse d'enroulement du tambour lors du fibrage du verre 2SG-10%Sb sont nettement plus faible que lors du fibrage du verre 2S2G, liées à une viscosité de ce matériau plus basse à la température de fibrage. Cela signifie que la température de fibrage du verre 2SG-10%Sb pourrait être optimisée et abaissée lors des prochaines mises en forme.

3.3. Mesures des atténuations

3.3.1. Principe des mesures

L'atténuation dans une fibre optique peut avoir plusieurs origines : les pertes peuvent être intrinsèques au matériau comme les absorptions électroniques et multiphonon ainsi que la diffusion Rayleigh. Elles peuvent également être dues l'absorption du signal lumineux liée à la présence d'impuretés chimiques comme l'eau ou l'oxygène ainsi qu'à la diffusion de la lumière liée à la présence de cristaux ou d'inclusions. Dans le cas des verres de chalcogénures, les pertes extrinsèques sont prédominantes et la synthèse des préformes nécessite d'être réalisée avec soin à partir d'éléments de grande pureté.

L'atténuation des fibres optiques a été calculée selon la méthode du « cut-back ». Cette technique de mesure s'effectue en deux étapes :

- ✓ Un signal lumineux est injecté à l'entrée de la fibre d'une longueur L_1 . Les paramètres d'injection sont optimisés pour que l'intensité de l'onde transmise par la fibre soit maximale. Un spectre de transmission de la fibre est alors enregistré.
- ✓ L'extrémité de la fibre correspondant à la face de sortie du signal lumineux est coupée. Les conditions d'injections sont ainsi conservées. Un spectre de transmission est à nouveau enregistré pour la fibre d'une longueur L_2 .

Le spectre d'atténuation d'une fibre est alors obtenu après le calcul de l'atténuation α à chaque longueur d'onde. L'atténuation est donnée par la relation :

$$\alpha(\text{dB/m}) = \frac{10}{\Delta L} \log \frac{I_2}{I_1}$$

ΔL : longueur de la section de fibre coupée, $\Delta L = L_1 - L_2$

I_1, I_2 : intensités du signal transmis par les fibres de longueur respectivement L_1 et L_2

Les spectres de transmission des fibres ont été enregistrés de 2 à 20 μm à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier (Brucker). Ce domaine spectral est limité par l'appareillage. De plus, compte tenu de la configuration du dispositif expérimental (courbure de la fibre), le spectre de transmission d'une fibre de longueur inférieure à 500 mm ne peut pas être enregistré.

3.3.2. Verre 2S2G

3.3.2.1. Spectre d'atténuation

Le spectre d'atténuation de la fibre 2S2G est représenté par la figure III.10. pour une différence de longueur de fibre ΔL de 630 mm.

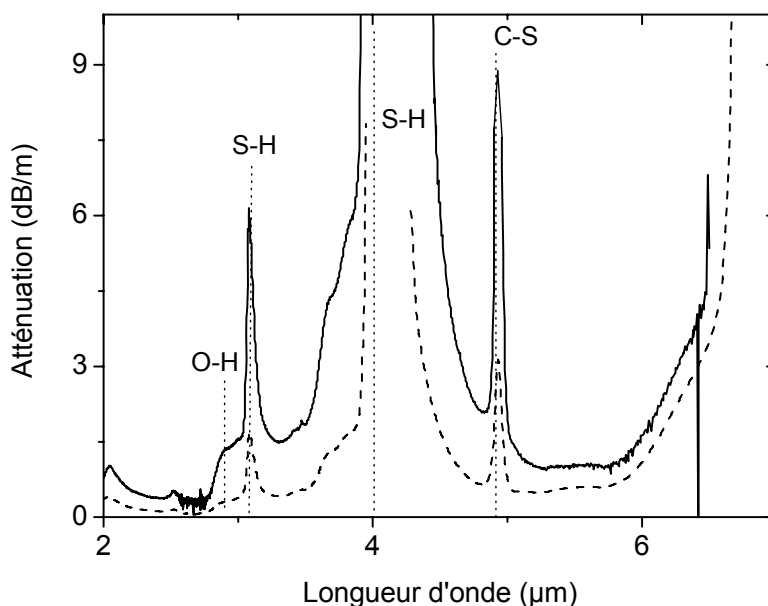


Figure III.10. : Spectre d'atténuation d'une fibre monindice d'une fibre 2S2G

Le spectre de transmission de la fibre de verre 2S2G s'étend jusqu'à 6 μm pour une longueur de l'ordre de deux mètres. La limite de transmission peut être essentiellement attribuée à l'absorption électronique aux courtes longueurs d'onde et à l'absorption multiphonon liée aux vibrations des liaisons Ge-S et Ga-S aux grandes longueurs d'onde. Compte tenu de l'épaisseur de matériau traversée, ces deux phénomènes réduisent considérablement la fenêtre de transparence du verre comparativement au spectre de transmission réalisé sur un échantillon massif (figure III.4.). On observe deux domaines spectraux où les pertes sont minimales : entre 2 et 3 μm , l'atténuation atteint la valeur minimale de 0,3 dB/m ; dans le domaine 5-6 μm , la valeur moyenne de l'atténuation est de 1 dB/m.

Finalement, le spectre d'atténuation (figure III.10., ligne continue) est essentiellement marqué par la présence de la bande d'absorption liée à la vibration de la liaison S-H à 4,0 μm . Aucun signal lumineux n'a pu être transmis par la fibre à cette longueur d'onde par conséquent son atténuation n'a pas pu être calculée. La présence de carbone dans la fibre, vraisemblablement une pollution du soufre commercial, induit également la présence d'une bande d'absorption parasite à 4,9 μm . Elle est associée à la vibration de la liaison C-S.

Très récemment, des nouvelles techniques de purification développées au laboratoire, notamment la distillation du soufre sous vide dynamique, ont permis de diminuer significativement l'intensité de la bande d'absorption située à 4,0 μm , et par conséquent de d'abaisser la valeur des pertes minimales à 0,05 dB/m (figure III.10., ligne pointillée).

3.3.2.2. Atténuation à 1550 nm

L'atténuation du verre 2S2G à la longueur d'onde de télécommunication $\lambda = 1550$ nm a également été calculée selon la méthode du « cut-back ». Le signal lumineux a été émis par une diode laser et l'intensité transmise a été mesurée à l'aide d'un photodétecteur.

Plusieurs enregistrements ont été réalisés et une valeur moyenne de l'atténuation a été calculée :

$$\alpha = 1,1 \text{ dB/m à } \lambda = 1550 \text{ nm}$$

L'atténuation dans la fibre de verre 2S2G reste très élevée à la longueur d'onde de télécommunication comparativement à l'atténuation dans les fibres commerciales de silice (0,2 dB/km pour une fibre monomode de la norme G652). La qualité optique de cette fibre peut être encore améliorée en abaissant notamment davantage l'intensité de la bande d'absorption associée à la vibration de la liaison S-H. Cependant, il est important de noter que les pertes intrinsèques de la fibre de verre 2S2G restent de plusieurs ordres de grandeur supérieures à celles des fibres de silice.

3.3.3. *Verre 2SG-10%Sb*

Le spectre d'atténuation de la fibre 2SG-10%Sb est représenté par la figure III.11. pour une différence de longueur de fibre ΔL de 620 mm.

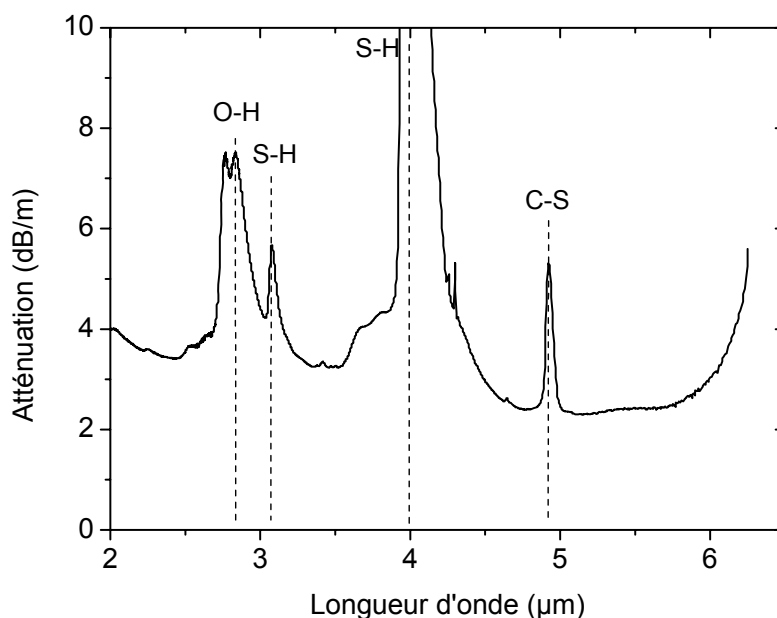


Figure III.11. : Spectre d'atténuation d'une fibre de verre 2SG-10%Sb

Comme dans le cas de la fibre de verre 2S2G, le spectre de transmission de la fibre de verre 2SG-10%Sb s'étend jusqu'à 6 μm . Les bandes d'absorption parasites liées à la présence de carbone et d'hydrogène dans le verre sont visibles. On observe également deux domaines spectraux où les pertes sont minimales entre 2 et 2,5 μm et entre 5 et 6 μm . Les minima de pertes sont cependant plus élevés dans la fibre de verre 2SG-10%Sb que dans la fibre de verre 2S2G. En effet, l'atténuation dans ces deux domaines spectraux est respectivement de 3,4 et 2,3 dB/m pour la fibre de verre 2SG-10%Sb.

Cette atténuation élevée peut être attribuée à la mauvaise qualité optique du barreau de verre. Nous avons en effet pu observer à l'oeil nu des variations significatives de l'indice de réfraction dans le matériau. A titre d'exemple, l'image infrarouge d'un échantillon de ce même verre de 1 mm d'épaisseur est présentée dans la figure III.12..

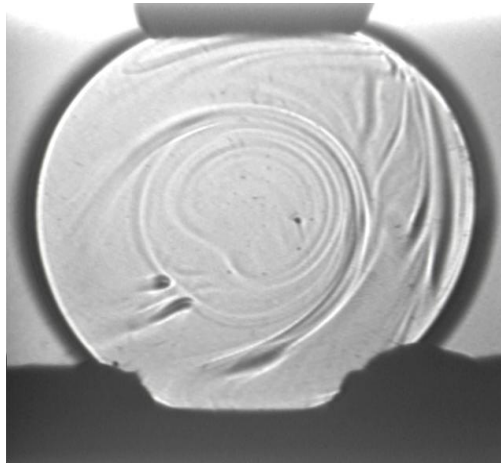


Figure III.12. : Image infrarouge d'un échantillon de verre 2SG-10%Sb de 1 mm d'épaisseur

L'inhomogénéité de l'indice de réfraction du verre dans la fibre peut affecter la propagation de l'onde électromagnétique et ainsi provoquer une hausse significative de l'atténuation. La mauvaise qualité du verre peut être attribuée à un traitement thermique inadapté lors de la synthèse de la préforme de verre 2SG-10%Sb.

Deux fibres monoindices à base de verre 2S2G et 2SG-10%Sb ont été réalisées. Le fibrage du verre 2S2G a permis de mesurer l'atténuation de ce matériau à la longueur d'onde de télécommunication $\lambda = 1550 \text{ nm}$. Il a été montré qu'il était possible de fibrer le verre 2SG-10%Sb sans risque de cristallisation. Par conséquent, l'utilisation de ces deux matériaux peut être envisagée dans les dispositifs optiques fibrés. Des améliorations sont toutefois à apporter au niveau de la synthèse de la préforme afin de diminuer significativement l'atténuation dans ces deux fibres. Les pertes étant essentiellement extrinsèques aux matériaux et liées à la présence d'impuretés dans les éléments de départ, nos efforts doivent particulièrement se concentrer sur leur purification.

PARTIE B

Propriétés optiques non linéaires

1. Propriétés optiques non linéaires d'ordre trois

Nous avons étudié les propriétés optiques non linéaires d'ordre trois du verre 2S2G. Son indice de réfraction non linéaire n_2 et son coefficient d'absorption non linéaire β ont été déduits des mesures réalisées en utilisant la technique Z-scan à 1064 nm, au Laboratoire POMA de l'Université d'Angers.

L'indice de réfraction non linéaire n_2 du verre 2S2G a été déterminé avec une incertitude de $\pm 15\%$. La valeur de l'indice n_2 du verre 2S2G est:

$$n_2 = 3,0 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W} \text{ à } 1064 \text{ nm}$$

Nous n'avons constaté aucune absorption non linéaire dans ce verre ($\beta \approx 0$). Il apparaît de plus que son indice de réfraction non linéaire est plus de cent fois supérieur à celui de la silice. Comme dans le cas de verres de chalcogénures, ce phénomène peut être expliqué par la présence dans nos verres d'entités fortement polarisable telles que le soufre et l'antimoine.

Connaissant l'indice de réfraction non linéaire n_2 , on peut alors calculer la susceptibilité non linéaire d'ordre trois d'après la formule (I.28.) :

$$\chi^{(3)} = 2,6 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2 \text{ à } 1064 \text{ nm}$$

Nous avons vu dans le chapitre I que la valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux directement reliée au produit de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois par l'intensité du champ électrostatique induit. En augmentant la susceptibilité d'ordre trois d'un facteur cent et en considérant toute chose égale par ailleurs, on peut alors s'attendre à augmenter nettement la valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux dans les verres de chalcogénures comparativement à celle mesurée dans les verres de silice, comme cela a pu être montré dans certains verres à base d'oxyde de tellure [17].

2. Propriétés optiques non linéaires d'ordre deux

Toutes les intensités des signaux de second harmonique ont été normalisées par rapport à l'intensité du signal de second harmonique d'un verre de silice Infrasil (Heraeus), polarisé 10 min à 290°C sous 4kV.

2.1. Verre 2S2G

2.1.1. Résultats préliminaires

Les premiers résultats de polarisation thermique du verre 2S2G se sont montrés très prometteurs par rapport aux résultats obtenus avec les verres As_2S_3 et GeSe_4 . Dès les premiers essais, nous avons pu observer une génération de second harmonique (GSH) et enregistrer l'intensité du signal de second harmonique (SH) en fonction de l'angle d'incidence de l'onde de pompe. Nous avons obtenu une courbe de franges de Maker similaire à celle obtenue après la polarisation thermique du verre de chalcogénures $50\text{GeS}_2\text{-}20\text{In}_2\text{S}_3\text{-}30\text{CsI}$ (figure III.13.).

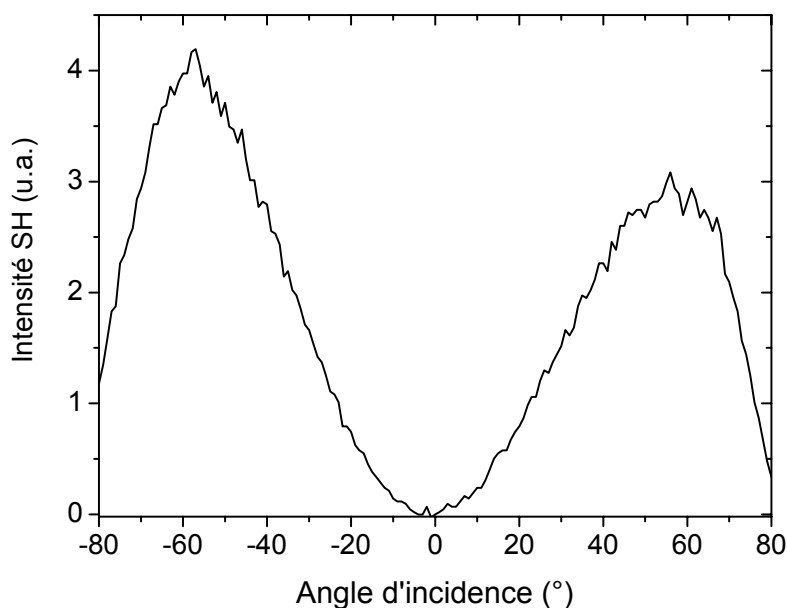


Figure III.13. : Enregistrement des franges de Maker obtenues pour un verre 2S2G polarisé 30 min à 270°C sous 4 kV

L'intensité du signal de SH est nulle lorsque l'angle d'incidence θ est nul. Elle croît lorsque la valeur absolue de θ augmente jusqu'à une valeur limite $\theta = 60^\circ$, puis décroît au-delà de 60° . Cette décroissance est attribuée aux pertes de Fresnel par réflexion sur les faces d'entrée et de sortie de l'échantillon, très importantes aux grands angles d'incidence et accentuées par

la valeur élevée de l'indice de réfraction des verres de chalcogénures. L'absence de surmodulation nous indique que la zone non linéaire se présente sous la forme d'une couche dont l'épaisseur est vraisemblablement de l'ordre de la longueur de cohérence ($L_c = 11,1 \mu\text{m}$). Une dissymétrie des franges de Maker est généralement observée, elle peut être essentiellement attribuée à la mauvaise qualité optique de nos échantillons et à une légère inhomogénéité de la non linéarité dans la zone polarisée. On estime en effet que la variation de l'intensité du signal SH dans cette zone est de $\pm 5\%$. Par conséquent nous ne représenterons par la suite que les enregistrements des franges de Maker entre -80 et 0° .

Finalement, un phénomène nouveau a attiré notre attention : nous avons observé une fluorescence de couleur violette lors du retrait du four de l'ensemble échantillon-électrodes. Elle a été observée entre la surface de l'échantillon et les électrodes (figure III.14.) et peut être attribuée à l'ionisation du gaz N_2 formant un plasma sous l'effet du champ électrique.

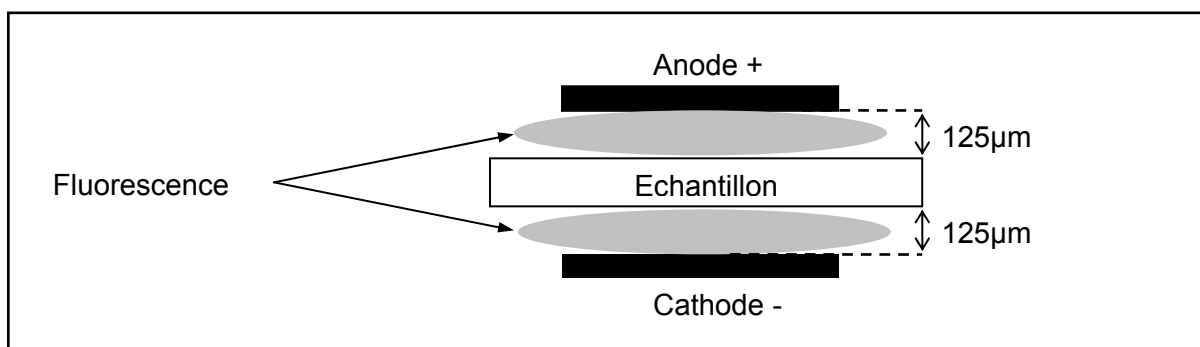


Figure III.14. : Représentation schématique de la fluorescence observée lors de la polarisation thermique du verre 2S2G

2.1.2. *Effet de la température*

2.1.2.1. Conditions expérimentales

Nous avons polarisé quatre échantillons à différentes températures : 230 , 250 , 270 et 290°C . Afin de bien comprendre l'effet de la température sur le mécanisme de polarisation, nous avons fixé les paramètres suivants :

- ✓ durée de thermalisation : 1 h
- ✓ durée de polarisation : 30 min
- ✓ intensité du champ électrique : 4 kV

2.1.2.2. Franges de Maker

Les résultats de l'enregistrement des franges de Maker sont donnés dans la figure III.15..

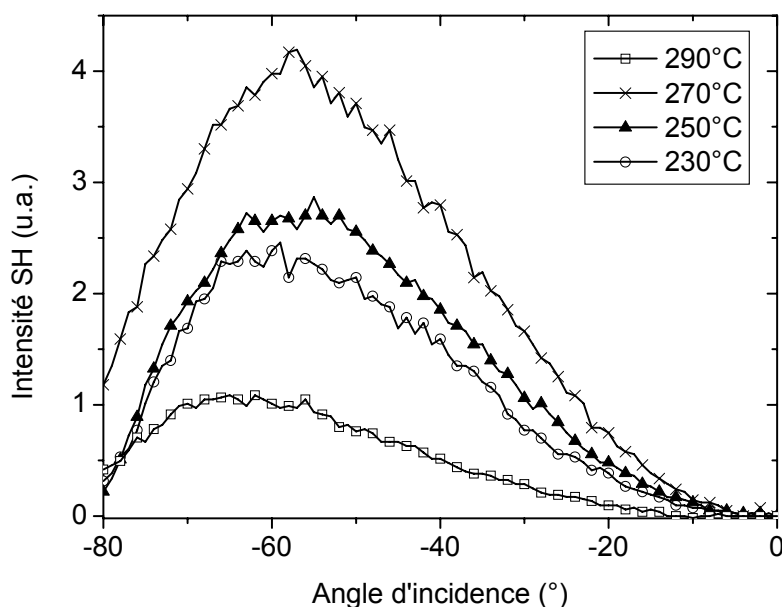


Figure III.15. : Enregistrement des franges de Maker pour quatre verres 2S2G polarisés à quatre différentes températures pendant 30 min sous 4 kV

On peut noter que la température de polarisation thermique conduisant à un signal SH le plus élevé est 270°C. De plus, nous avons pu observer expérimentalement que la stabilité temporelle du signal SH diminuait lorsque la température de polarisation diminuait. La polarisation à des températures proche de la température de transition vitreuse semble donc augmenter l'efficacité de la polarisation thermique dans le verre 2S2G par rapport à des polarisations à plus basses températures. La baisse de l'intensité du signal SH après le traitement de polarisation effectué à 290°C pourrait être en partie expliquée par l'endommagement de la surface cathodique comme nous le verrons dans le paragraphe suivant entraînant les pertes par diffusion les plus importantes.

2.1.2.3. Etat de la surface cathodique

L'observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la surface cathodique a cependant montré que les échantillons polarisés à des températures supérieures ou égales à 250°C présentaient un endommagement de surface important comme le montrent les figures III.16. et 17..

Il apparaît clairement que pour des températures de polarisations élevées, l'échantillon est détérioré. La formation de bulles sur la surface cathodique (figure III.16.) nous permet de penser que le départ de matière, nettement perceptible sur la figure III.17., peut être préférentiellement associé à un décollement de la surface plutôt qu'à un bombardement

électronique lié à la formation du plasma ionique. Ce décollement correspond à un arrachage des dix premiers nanomètres de la surface cathodique et laisse apparaître la formation des canaux vraisemblablement responsables de la détérioration partielle de la surface l'échantillon. Il est à noter que la présence des canaux n'est observable que sur une profondeur de 50 nm environ sous la surface cathodique, il s'agit donc d'un phénomène très localisé.

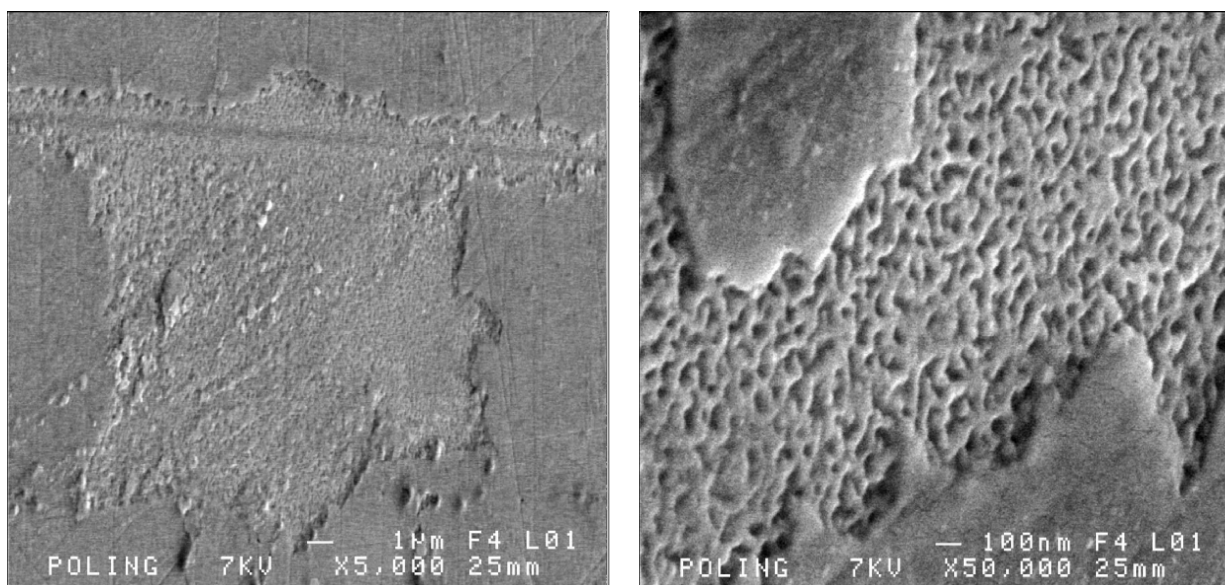


Figure III.16 et 17. : Images obtenues par MEB de la surface cathodique d'un verre 2S2G polarisé 30 min à 290°C sous 4 kV

L'électrode de silicium en vis-à-vis de cette surface présente, après le traitement de polarisation thermique, des irisations vraisemblablement la preuve d'un dépôt de matière. Cependant, compte tenu de la faible épaisseur de la couche déposée, l'analyse EDS de la cathode en silicium ne nous a pas permis de déterminer la nature des éléments arrachés du verre. Une analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) de la surface cathodique de ces échantillons est actuellement en cours afin de mieux comprendre ce phénomène.

Il nous est apparu indispensable d'éviter un tel endommagement afin de bien comprendre l'origine de la GSH dans les verres 2S2G. Il a donc été décidé de polariser les échantillons à plus basse température. La température de polarisation pour ces verres a été par la suite fixée à 230°C. Notons finalement que l'observation par MEB de la surface anodique n'a mis en évidence aucune dégradation de celle-ci quelque soit la température de polarisation.

2.1.3. Dynamique du phénomène

2.1.3.1. Problématique

L'un des principaux problèmes d'une polarisation thermique à basse température est son instabilité temporelle : il est en effet apparu que le signal SH d'un verre polarisé à 230°C disparaissait deux à trois fois plus vite que le signal SH d'un verre polarisé à 270°C.

La relaxation du phénomène de polarisation thermique dans les verres 2S2G semble être un problème majeur et sa dynamique a été étudiée.

2.1.3.2. Relaxation sous insolation➤ **Effet de l'insolation laser infrarouge, $\lambda = 1904$ nm**

Un verre 2S2G a été polarisé 30 min à 230°C sous 5 kV. Il a ensuite été placé sur la table de rotation du montage expérimental des franges de Maker. Un angle d'incidence $\theta = -60^\circ$ a été fixé et l'intensité du signal SH a été enregistrée en continu au cours du temps. Le résultat de l'enregistrement est donné dans la figure III.18..

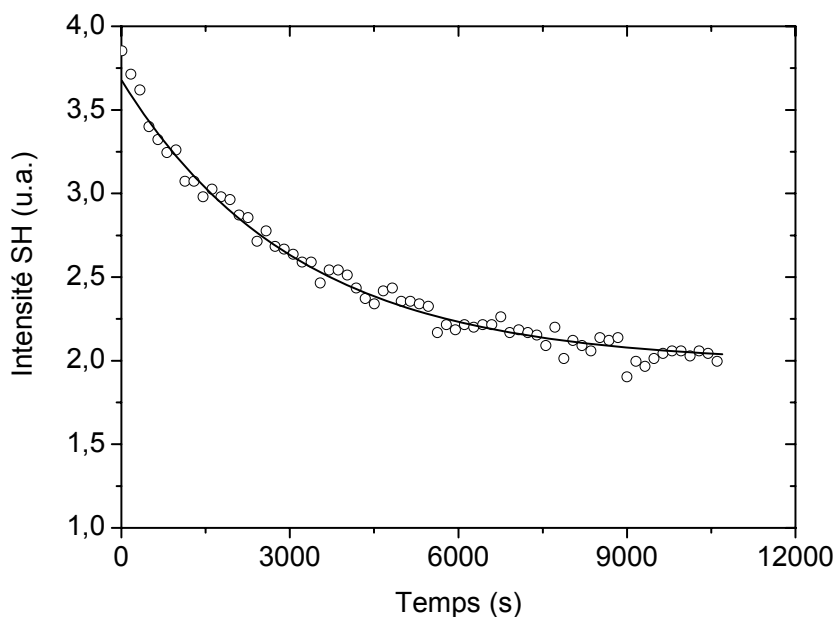


Figure III.18. : Intensité du signal SH en fonction du temps sous irradiation infrarouge ($\lambda = 1904$ nm) pour un échantillon de verre 2S2G polarisé 30 min à 230°C sous 5 kV

Les cercles représentent les points expérimentaux, la ligne continue représente le meilleur affinement des valeurs expérimentales avec une fonction du type : $y = A \exp(-x/\tau) + B$. On observe une décroissance exponentielle de l'intensité du signal SH avec le temps sous insolation infrarouge.

➤ Effet de la lumière blanche

Un verre 2S2G a été polarisé dans les mêmes conditions que précédemment. De même, l'intensité du signal SH a été enregistrée au cours du temps pour un angle d'incidence de -60° . A $t = 1500$ s, l'échantillon a été insolé à l'aide d'une lampe de bureau émettant une lumière blanche incohérente. Le résultat de l'enregistrement est donné dans la figure III.19..

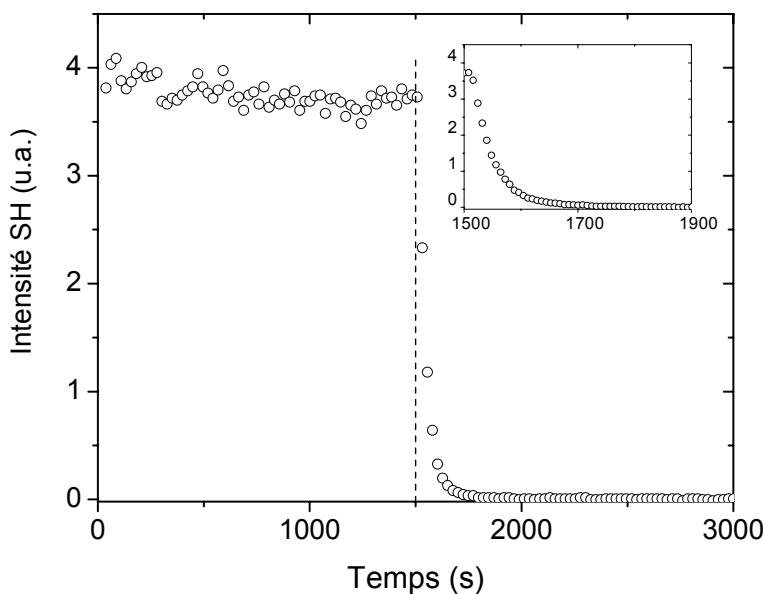


Figure III.19. : Intensité du signal SH sous irradiation en lumière blanche en fonction du temps pour un échantillon de verre 2S2G polarisé 30 min à 230°C sous 5 kV

Le trait pointillé représente le début de l'insolation de l'échantillon avec la lumière blanche. On observe une chute brutale de l'intensité du signal SH lorsque l'échantillon est insolé avec une lumière blanche. Le signal SH disparaît environ trois cents secondes après le début de l'insolation.

2.1.3.3. Décroissance naturelle de l'intensité du signal SH

Nous avons montré précédemment que le phénomène de GSH dans les verres 2S2G était sensible à l'insolation du matériau par une onde électromagnétique. Nous avons alors étudié la relaxation naturelle du phénomène en plaçant l'échantillon à l'abri de la lumière. Nous avons noté l'intensité du signal SH périodiquement. Les résultats sont donnés dans la figure III.20..

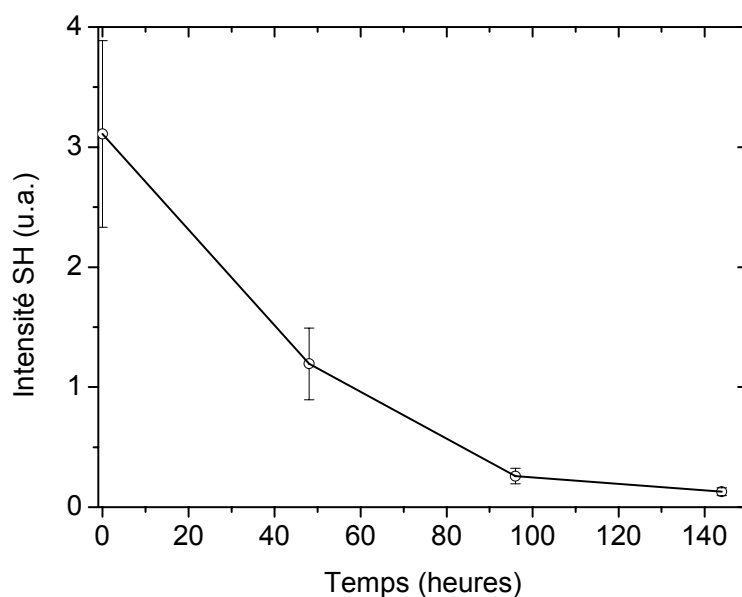


Figure III.20. : Intensité du signal SH en fonction du temps pour un échantillon de verre 2S2G polarisé 30 min à 230°C sous 5 kV placé dans l'obscurité après le traitement de polarisation

Après plusieurs jours, l'échantillon présente une intensité du signal SH beaucoup plus faible que pour des signaux enregistrés immédiatement après le traitement de polarisation thermique. Cette expérience montre bien que la relaxation du phénomène est naturelle, accélérée par l'insolation de l'échantillon.

Lorsqu'on compare la cinétique de la décroissance du signal SH en fonction de la nature de l'irradiation (Décroissance naturelle, irradiation infrarouge et irradiation visible) (figure III.21.), on peut directement la relier à l'absorption électronique du verre à ces longueurs d'onde. La relaxation des défauts chargés est alors plus efficace lorsque le matériau est soumis à une onde du domaine visible plutôt qu'à une onde du domaine infrarouge, la photoexcitation provoquant la recombinaison des défauts formés.

Du fait de la relative conductivité électronique du verre 2S2G (des mesures de conductivité sont actuellement en cours), la création d'une charge d'espace ne peut alors être stabilisée que sur une période de quelques jours. Ceci nous montre la difficulté d'obtenir une polarisation permanente dans les verres de chalcogénures. Nous avons cependant pu observer que des polarisations successives des échantillons permettaient de stabiliser le signal SH. Nous avons donc étudié l'influence du cyclage sur la stabilité du signal SH.

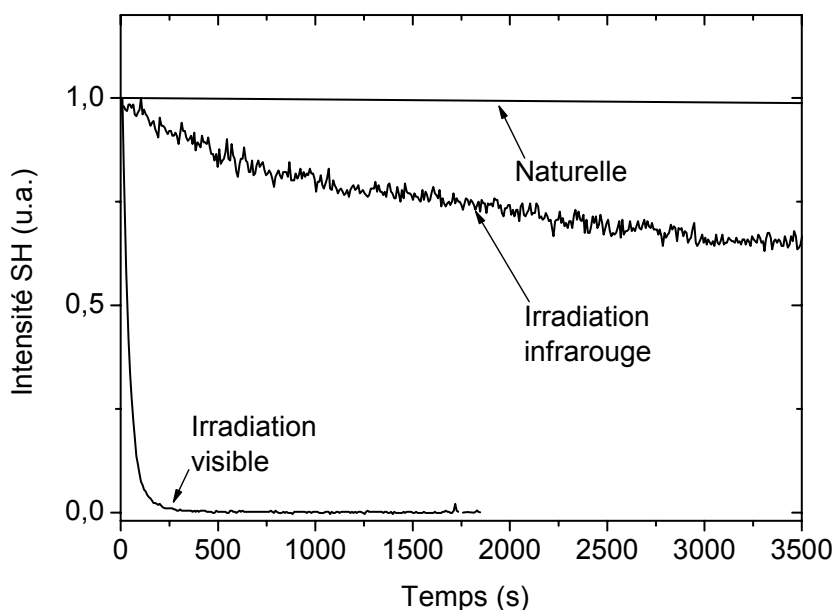


Figure III.21. : Décroissance naturelle, sous irradiation infrarouge et visible du signal SH dans un verre 2S2G polarisé 30 min à 230°C sous 5 kV. Par souci de clarté, les intensités ont été normalisées à $t = 0$ min.

2.1.4. Effet du cyclage sur la polarisation thermique à 230°C

2.1.4.1. Conditions expérimentales

Nous avons polarisé les échantillons trois fois dans les conditions suivantes :

- ✓ température de polarisation : 230°C
- ✓ durée de thermalisation : 1h30
- ✓ durée de polarisation : 30 min
- ✓ intensité du champ électrique : 5 kV

La thermalisation longue de 1h30 à 230°C permet d'effacer la non linéarité d'ordre deux avant tout nouveau traitement de polarisation. Trois polarisations successives identiques ont été effectuées sur le même échantillon.

2.1.4.2. Stabilité du signal SH

L'enregistrement de l'intensité du signal SH au cours du temps a été effectué après une première, une deuxième et une troisième polarisation thermique pour un angle d'incidence $\theta = -60^\circ$ (figure III.22.). Les intensités ont été normalisées à $t = 0$ s. Les fluctuations des intensités du signal SH sont supposées résulter des fluctuations de l'intensité de l'onde de pompe émise par le laser.

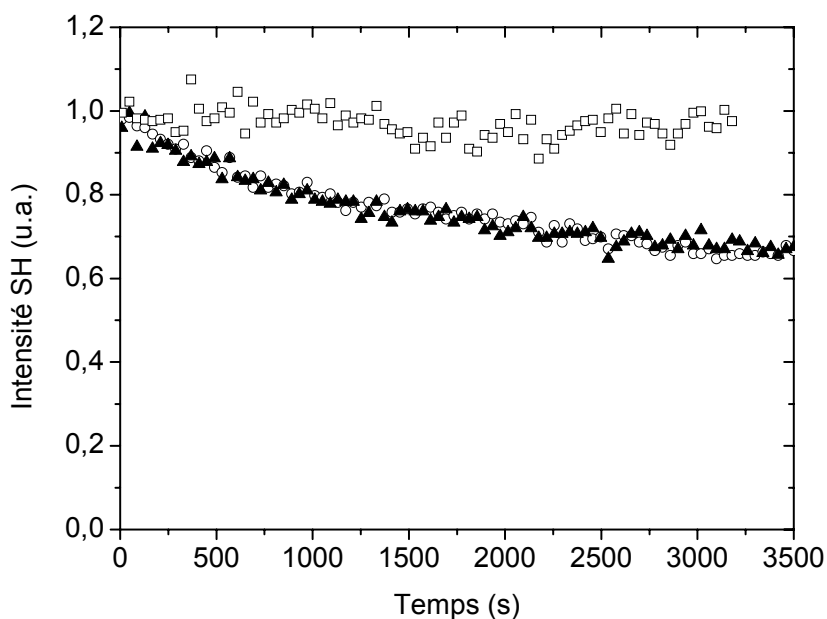


Figure III.22. : Intensité du signal SH en fonction du temps pour des échantillons de verre 2S2G polarisés 1 fois (○), 2 fois (▲) et 3 fois (□) 30 min à 230°C sous 5 kV

On observe une décroissance rapide de l'intensité du signal SH en fonction du temps pour une première et une deuxième polarisation et il apparaît difficile de voir une différence de stabilité entre une première et une deuxième polarisation. A l'inverse, il apparaît clairement qu'une troisième polarisation entraîne une forte stabilisation de la GSH. Après trois traitements de polarisation successifs, nous n'observons qu'une très faible décroissance de l'intensité du signal SH d'environ 5% après 3000 s sous irradiation infrarouge alors que cette décroissance est de l'ordre de 30% dans le cas d'un échantillon polarisé une ou deux fois.

2.1.4.3. Reproductibilité

La polarisation successive des échantillons entraîne une relative stabilité des intensités des signaux SH – on estime que l'intensité du signal SH chute de moitié sous irradiation infrarouge après une durée d'environ sept heures. Dans ce cas, l'enregistrement des signaux n'est plus altéré par l'intervalle de temps qui sépare le traitement de polarisation et l'enregistrement des franges de Maker. La reproductibilité de la polarisation thermique du verre 2S2G a pu être étudiée après trois polarisations. Les résultats sont donnés dans la figure III.23..

On observe une très bonne reproductibilité de l'intensité du signal. On peut estimer la marge d'erreur à $\pm 4\%$. La technique de polarisation thermique que nous avons décrite

précédemment est donc une technique reproductible en vue de la création d'une susceptibilité non linéaire d'ordre deux dans le verre 2S2G.

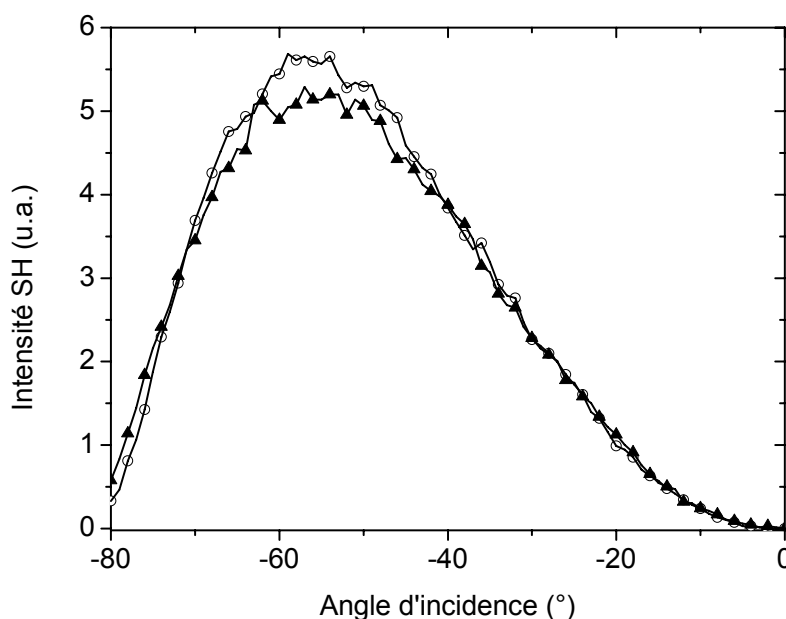
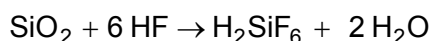


Figure III.23. : Enregistrement des franges de Maker pour deux échantillons différents de verre 2S2G après trois polarisations successives de 30 min à 230°C sous 5 kV

2.1.5. Etude de la zone non linéaire

2.1.5.1. Localisation de la zone non linéaire

Par analogie avec les verres de silice polarisés thermiquement, nous avons supposé que la région non linéaire se situait sous la surface anodique. Nous avons choisi de confirmer cette hypothèse par l'élimination de la zone non linéaire après une attaque chimique. Cette méthode a été mise en œuvre pour la première dans le cas de verres de silice polarisés thermiquement par Margulis *et al.* [18]. Dans ce cas, l'attaque est réalisée à l'aide d'une solution d'acide fluorhydrique (HF) suivant la réaction en solution aqueuse :



En règle générale, les verres de chalcogénures ne sont pas particulièrement sensibles aux solutions acides. A l'inverse, leur dissolution en milieu basique est possible. L'attaque chimique de la surface anodique par une solution d'hydroxyde de sodium ($C_{\text{NaOH}} = 3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) a entraîné une décroissance de l'intensité du signal SH jusqu'à sa disparition complète. Cette observation nous a permis de déterminer que la zone non linéaire se situait dans une fine région sous la surface anodique.

2.1.5.2. Profil spatial de l'intensité du signal SH

La détermination du profil de l'intensité SH en fonction de l'épaisseur non linéaire a été déterminée sur un échantillon polarisé trois fois 30 min à 230°C sous 5 kV.

L'intensité du signal SH a été enregistrée à un angle d'incidence de l'onde de pompe fixe $\theta = -60^\circ$ après le traitement de polarisation et avant toute attaque chimique. L'échantillon a été ensuite immergé dans une solution d'hydroxyde de sodium sous agitation. La surface cathodique ainsi qu'une partie de la surface anodique ont été protégées à l'aide d'un film adhésif imperméable. La protection d'une partie de la zone polarisée nous a permis de vérifier le niveau de l'intensité du signal SH à la fin de l'attaque chimique.

Après quinze minutes, l'attaque chimique a été stoppée (l'échantillon est sorti du bécher et rincé à l'eau distillée). L'intensité du signal SH dans les zones attaquée et non attaquée a alors été enregistrée pour un angle d'incidence fixe $\theta = -60^\circ$. Après la mesure, l'échantillon a à nouveau été immergé dans la solution d'hydroxyde de sodium, renouvelée après chaque enregistrement. Le signal SH a ainsi été mesuré dans les zones attaquée et non attaquée après sept attaques chimiques successives de quinze minutes chacune. Aucune baisse de l'intensité du signal SH n'a été observée dans la zone non attaquée. Par conséquent, on estime que la décroissance du signal SH dans la zone attaquée est due à l'érosion progressive de la zone non linéaire avec l'attaque chimique. Dès lors qu'aucun signal SH ne peut être enregistré dans la zone attaquée, on estime que la zone non linéaire est totalement dissoute. Nous avons alors mesuré l'épaisseur totale éliminée par l'attaque chimique, c'est-à-dire l'épaisseur de la zone non linéaire, par profilométrie (profilomètre optique Dektak 3 ST, résolution verticale : 10 nm).

Nous avons considéré que l'attaque du verre 2S2G par l'hydroxyde de sodium était homogène et que sa vitesse était constante dans les zones polarisées et non polarisées. Nous avons également considéré qu'elle ne modifiait pas la distribution des charges dans la région non linéaire. Ces approximations nous ont alors permis de tracer le profil de l'intensité du signal SH en fonction de la profondeur sous la surface anodique (figure III.24.).

Les losanges représentent les points expérimentaux. On estime l'incertitude sur la valeur de la profondeur sous l'anode à $\pm 1 \mu\text{m}$. La ligne continue correspond à la meilleure simulation représentant l'évolution de l'intensité du signal SH en fonction de la profondeur sous la surface anodique.

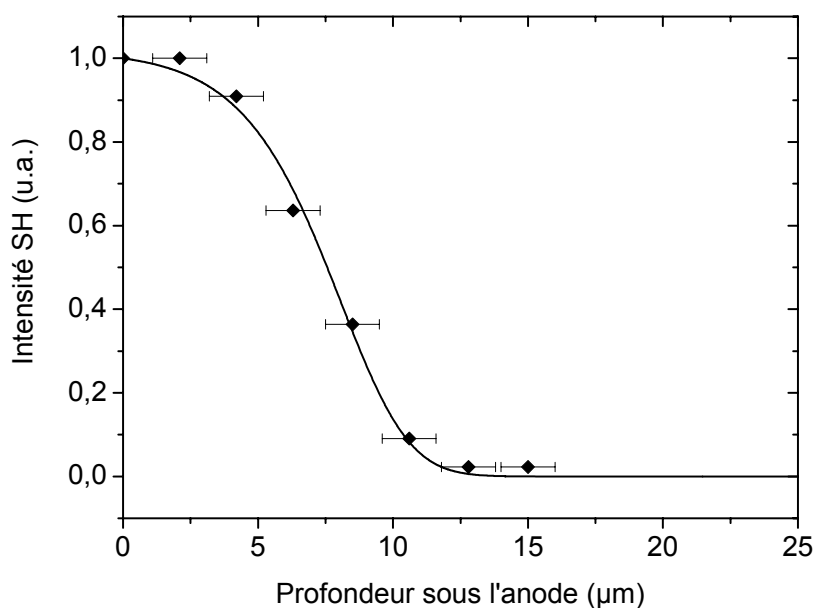


Figure III.24. : Profil spatial de l'intensité du signal SH d'un verre 2S2G polarisé trois fois 30 min à 230°C sous 5 kV

L'étude du profil spatial de l'intensité du signal SH nous indique que l'épaisseur de la couche non linéaire est de l'ordre de 15 μm. Il apparaît également que l'érosion des deux premiers micromètres de la surface anodique n'entraîne pas de baisse significative de l'intensité du signal SH. Il est donc vraisemblable que la zone non linéaire soit enterrée de quelques micromètres à l'intérieur de l'échantillon.

2.1.5.3. Profil spatial de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$

Le profil spatial de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$ a été reconstruit au laboratoire PhLAM de l'Université de Lille à l'aide d'un algorithme itératif [19]. Cette méthode consiste à déterminer la fonction $\chi^{(2)}(z)$ exprimée dans la relation (I.40.) par une reconstruction des valeurs prises par le coefficient $\chi^{(2)}$ dans des fines couches successives de la région non linéaire. Il a alors été supposé que l'échantillon pouvait être discrétisé en fines couches dans lesquelles le coefficient non linéaire $\chi^{(2)}$ pouvait être constant. L'algorithme nous a permis de reconstruire la fonction $\chi^{(2)}(z)$ à partir du profil de la puissance du signal SH en fonction de la profondeur sous l'anode (figure III.24.). Le résultat de la reconstruction du profil spatial de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$ est donné dans la figure III.25..

La reconstruction du profil spatial de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ nous montre que celui-ci est gaussien. Son maximum est enfoncé de 9,4 μm sous la surface anodique de l'échantillon et sa largeur à mi-hauteur est de 6,5 μm.

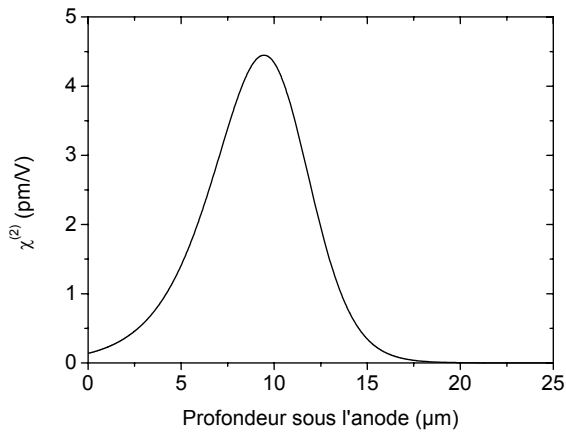


Figure III.25. : Reconstruction du profil spatial de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$

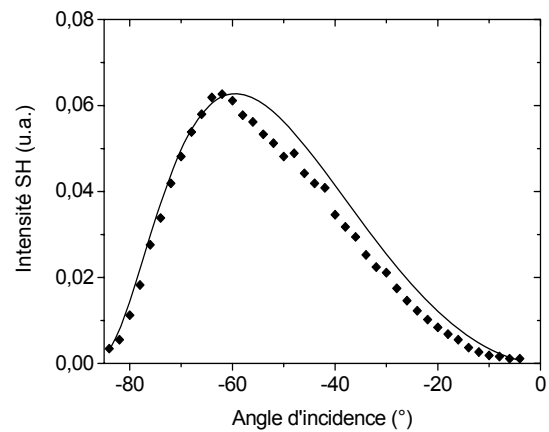


Figure III.26. : Franges de Maker obtenues pour un verre 2S2G après trois polarisations successives de 30 min à 230°C sous 5 kV

La valeur de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ a été déterminée de façon plus précise en comparant le profil expérimental de la puissance du signal SH en fonction de l'angle d'incidence à son profil théorique (figure II.26.), calculé à partir du profil spatial de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ déterminée précédemment (figure III.24.). Nous avons déterminé la valeur de la non linéarité pour la meilleure simulation des valeurs expérimentales comme le montre la figure III.26.. L'amplitude maximale de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$ est alors estimée à $4,4 \pm 0,4$ pm/V.

Notons que l'écart observé entre les franges de Maker expérimentales et théoriques peut s'expliquer par une sous estimation de l'épaisseur non linéaire, liée notamment au faible nombre de points expérimentaux disponibles lors de la reconstruction du profil du signal SH en fonction de la profondeur sous l'anode.

Connaissant la susceptibilité non linéaire d'ordre deux $\chi^{(2)}$, on peut estimer l'intensité du champ électrique induit par la polarisation thermique d'après la formule :

$$\chi^{(2)} = 3 \chi^{(3)} E_{DC}$$

La valeur du champ électrique induit dans le verre 2S2G après trois traitements de polarisation de 30 min à 230°C sous 4 kV est donc estimé à $5,7 \times 10^7$ V/m.

2.1.5.4. Effet du cyclage sur l'épaisseur non linéaire

L'enfoncement de la zone non linéaire à l'intérieur de l'échantillon implique que des mécanismes de neutralisation puissent avoir lieu au cours ou après le traitement de polarisation thermique. Il nous a semblé que l'enterrement de la région non linéaire pouvait

être l'origine de la stabilisation du signal SH par cyclage. Les épaisseurs des couches non linéaires ont donc été déterminées pour des verres polarisés à une, deux et trois reprises 30 min à 230°C sous 5 kV.

La surface anodique des échantillons a été attaquée par une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à ce qu'ils ne présentent plus de signal SH. L'épaisseur éliminée, c'est-à-dire l'épaisseur non linéaire, a été mesurée à la fin de l'attaque par profilométrie. Comme lors de la détermination du profil spatial de l'intensité du signal SH, la surface cathodique des échantillons a été protégée ainsi qu'une partie de la surface anodique. Le signal SH a été enregistré dans la zone protégée à la fin de l'attaque chimique et nous n'avons pas observé de baisse significative de son intensité. Les épaisseurs non linéaires mesurées dans le cas d'une première, deuxième et troisième polarisation sont données dans le tableau III.9.

Nombre de polarisation (30 min, 230°C, 5 kV)	1	2	3
Epaisseur de la couche non linéaire (μm)	8 ± 1	11 ± 1	16 ± 1

Tableau III.9. : Epaisseur de la couche non linéaire d'un verre 2S2G dans le cas d'une première, d'une deuxième et d'une troisième polarisation

On observe une augmentation de l'épaisseur de la zone non linéaire avec le cyclage. Deux effets peuvent être à l'origine de cette observation. D'une part, les polarisations successives peuvent entraîner un élargissement de la zone non linéaire. D'autre part, le cyclage peut provoquer un déplacement progressif de la couche non linéaire, sans en augmenter la largeur, vers l'intérieur de l'échantillon.

L'intensité du signal SH ne variant pas de façon significative avec le nombre de traitements de polarisation appliqué, cette dernière hypothèse est préférentiellement envisagée. Dans ces conditions et en considérant que l'épaisseur de la couche non linéaire est d'environ 7 μm (largeur à mi-hauteur), on peut estimer qu'elle se trouve enfoncée d'environ 1, 5 et 9 μm sous la surface anodique pour un premier, deuxième et troisième traitement de polarisation respectivement.

2.1.6. *Interprétation des résultats*

Nous avons pu mettre en évidence un phénomène de GSH dans les verres 2S2G polarisés thermiquement. Nous nous proposons d'expliquer ce phénomène par la création d'un champ électrostatique \vec{E}_{DC} sur une épaisseur de quelques micromètres sous la surface anodique. L'interaction entre ce champ induit et la forte susceptibilité non linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$ peut alors donner naissance à la susceptibilité non linéaire d'ordre deux $\chi^{(2)}$ selon l'expression :

$$\chi^{(2)} = 3 \chi^{(3)} E_{DC}$$

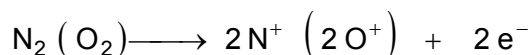
Comme dans le cas des verres d'oxydes, l'accumulation de charges négatives sous la surface anodique, due à la migration des charges positives vers la cathode ou au piégeage de charges négatives, peut être à l'origine de la création du champ électrostatique. Ce mécanisme peut être suivi par la réorientation des paires libres des atomes de soufre ou d'antimoine sous l'effet du champ statique E_{DC} . L'hyperpolarisabilité microscopique de ces entités peut alors également induire une non linéarité comme le proposent Mukherjee *et al.* [20]. Afin de discriminer l'un de ces deux effets, une comparaison des valeurs de coefficients $\chi_{311}^{(2)}$ et $\chi_{333}^{(2)}$ est actuellement en cours de réalisation en enregistrant les intensités des signaux SH en fonction de la polarisation de l'onde de pompe.

Une analyse de la zone non linéaire a été réalisée en profondeur par spectroscopie de diffusion micro-Raman. Lors de cette analyse, le faisceau de la source laser a été focalisé successivement sur la surface anodique puis à 7, 14 et 30 μm sous cette surface et quatre spectres ont ainsi pu être enregistrés. Compte tenu de la taille du faisceau laser à son point de focalisation, les résolutions latérale et en profondeur sont respectivement de 1 et 5 μm . Dans ces conditions, les spectres que nous avons enregistrés correspondent à une zone non linéaire lorsque le faisceau est focalisé à 7 μm sous la surface et à une zone linéaire lorsqu'il est focalisé à 30 μm sous celle-ci. Aucune différence significative n'a pu être observée ni entre les spectres Raman d'un échantillon de référence et un échantillon polarisé, ni entre les spectres Raman d'une région non linéaire et d'une région linéaire.

Une analyse des surfaces anodique et cathodique a également été réalisée par spectroscopie des photoélectrons X (XPS). Cette analyse nous a seulement permis de mettre en évidence une oxydation des deux surfaces de l'échantillon après le traitement de polarisation, cela malgré le flux d'azote. Finalement, il nous est apparu très difficile de réaliser des analyses par spectroscopie compte tenu de la mauvaise stabilité temporelle du phénomène de GSH dans les verres 2S2G. Seules des hypothèses peuvent être émises afin d'expliquer le mécanisme de polarisation de ce type de verre.

L'observation de la fluorescence due à la formation d'un plasma ionique lors du traitement de polarisation nous permet tout d'abord d'envisager l'hypothèse selon laquelle les électrodes ne sont pas bloquantes. On peut en effet penser qu'à la température de polarisation, le verre 2S2G devient conducteur. L'énergie des électrons traversant l'échantillon est alors vraisemblablement suffisante pour provoquer l'ionisation du gaz par collision avec les molécules N_2 (ou avec les molécules O_2 car nous avons mis en évidence l'oxydation de la surface de l'échantillon) et entraîner la formation d'un plasma ionique à la fois au niveau

anodique et cathodique. La présence du plasma permet alors d'alimenter le système en électrons à l'infini selon l'équation :



Notons que malgré la présence de ce plasma, nous n'observons pas d'endommagement des surfaces anodique et cathodique pour des polarisations réalisées à 230°C. L'augmentation du courant total au cours du traitement de polarisation (figure III.27.) semble confirmer cette hypothèse. Dans ces conditions, il apparaît alors difficile de créer une charge d'espace par migration des cations vers la cathode. On peut alors supposer que la zone non linéaire est créée par la présence de défauts chargés piégés sous la surface anodique.

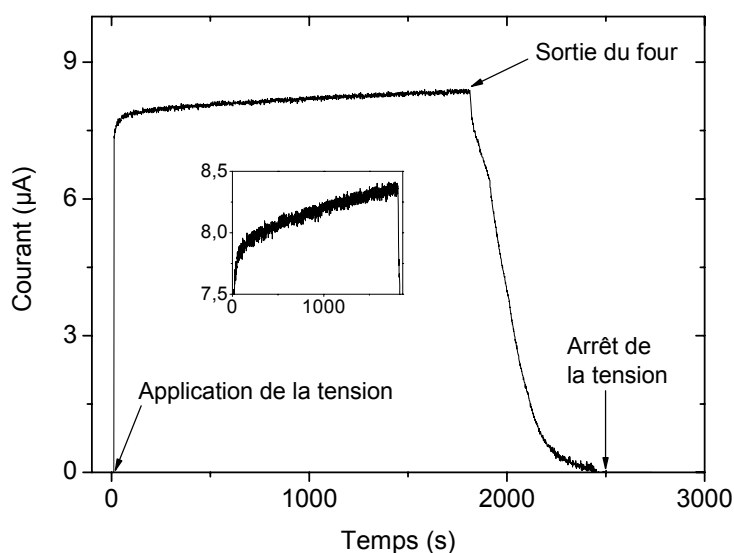


Figure III.27. : Courbe de courant total enregistré aux bornes d'un échantillon de verre 2S2G de 1 mm d'épaisseur au cours du traitement de polarisation (30 min, 230°C, 5 kV)

On peut en effet raisonnablement supposer que l'origine de la GSH est liée à la formation de défauts thermiquement activés dont l'existence a été montrée dans le sélénium vitreux ou dans le verre As_2Se_3 [21]. Ces défauts peuvent apparaître au cours du traitement thermique lors de la rupture de certaines liaisons au profit de la formation de nouvelles liaisons comme le montre la figure III.28..

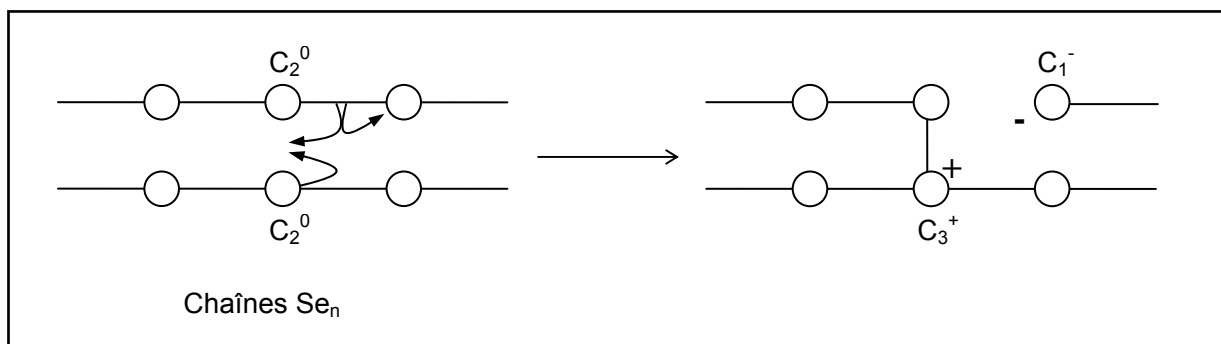


Figure III.28. : Schéma de la formation de défauts chargés par recombinaison des liaisons dans le sélénium vitreux

Des centres chargés sont ainsi créés. Il est ainsi possible que ces défauts se déplacent sous l'effet du champ, les charges négatives migrant vers l'anode et les charges positives migrant vers la cathode. Ces dernières peuvent alors être neutralisées par les électrons fournis par le système. Cette séparation des charges peut finalement être figée lors de la trempe de l'échantillon en abaissant sa conductivité électronique. Il est à noter que ces reconstructions sont favorables dans les verres de chalcogénures du fait de la présence d'orbitales non liantes occupées par les électrons des paires libres du soufre dans notre cas.

La décroissance du signal SH sous l'effet d'onde électromagnétique semble confirmer l'hypothèse selon laquelle le mécanisme de GSH dans le verre 2S2G est essentiellement basé sur un phénomène électronique. Lorsque l'énergie de l'onde lumineuse est suffisante, c'est-à-dire lorsqu'elle est supérieure à l'énergie d'activation de la conduction électronique, les électrons piégés par les défauts peuvent circuler permettant ainsi la recombinaison des liaisons.

L'enfoncement de la zone non linéaire à l'intérieur du matériau peut s'expliquer par une neutralisation partielle des charges négatives au cours ou après le processus de polarisation thermique à la surface de l'échantillon. Cette neutralisation est possible soit par l'émission de charges négatives (électrons ou ions S^{2-}) ou par l'injection de charges positives provenant de l'atmosphère (H^+ ou N^+). Le cyclage semble entraîner le déplacement de la zone non linéaire vers l'intérieur du matériau. Il est clair que, malgré la présence d'un flux d'azote lors du traitement de polarisation, l'échantillon subit une oxydation de sa surface. Cette oxydation est d'autant plus importante et plus profonde que l'échantillon est soumis à plusieurs polarisations. Il se crée alors en surface une couche d'oxy-sulfures plus isolante que le reste du matériau. On peut alors supposer que les défauts sont piégés plus profondément du fait de la résistivité grandissante des premiers micromètres sous la surface anodique. Dans ces conditions, la séparation des charges est meilleure, par conséquent la recombinaison des

défauts est plus difficile. Ceci permet d'expliquer en partie la meilleure stabilité du signal SH dans un verre 2S2G soumis à des traitements successifs de polarisation.

Finalement, la dégradation de la surface cathodique peut s'expliquer par le départ d'entités chargées positivement. La formation de canaux peut être comparée aux fractures et aux trous également observés sur la surface cathodique de verres sodo-calciques à forte teneur en ions alcalins et alcalino-terreux polarisés thermiquement [22]. Les auteurs attribuent cet endommagement au départ des ions Na^+ du matériau. Le verre 2S2G est un solide covalent et ne contient a priori pas d'ions positifs en quantité suffisamment importante pour provoquer une telle détérioration – le taux d'ions Na^+ est en effet de l'ordre de 1 à 10 ppm tandis que celui des ions H^+ est de l'ordre de 50 ppm. On peut alors penser que l'énergie des électrons pénétrant dans les premiers nanomètres sous la surface cathodique est suffisante pour ioniser les éléments présents dans le verre. Les éléments ainsi ionisés peuvent alors migrer vers la cathode et être arrachés de la surface du matériau en laissant derrière eux les trous observés.

2.2. Verre S2G-5%Ga

2.2.1. Résultats préliminaires

Un traitement de polarisation thermique similaire à celui appliqué au verre 2S2G a permis d'induire une GSH dans le verre S2G-5%Ga. Un premier échantillon a été polarisé 30 min à 270°C sous 4 kV sous flux d'azote et nous avons pu enregistrer les franges de Maker suivantes (figure III.29.) :

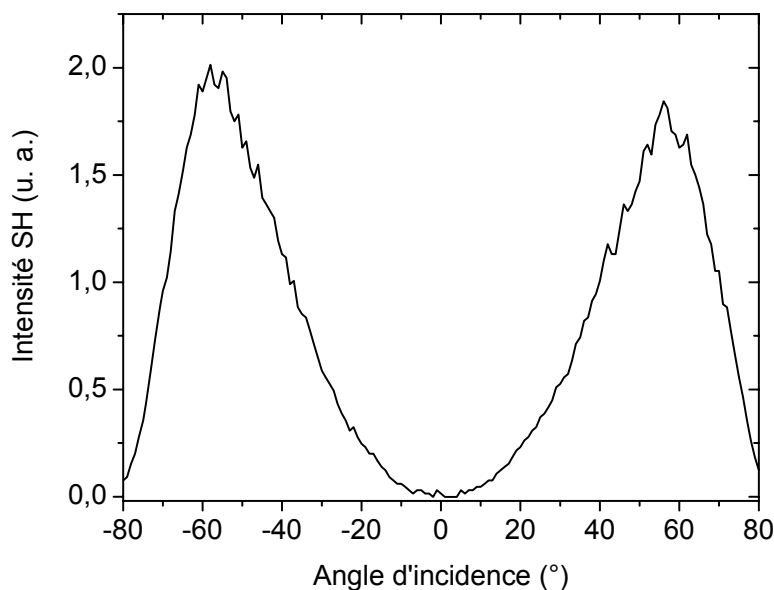


Figure III.29. : Enregistrement des franges de Maker pour un verre S2G-5%Ga polarisé 30 min à 270°C sous 4 kV

Ce premier essai nous a permis de mettre en évidence un comportement très similaire au comportement observé lors de la polarisation thermique du verre 2S2G. L'absence de surmodulation nous indique que la zone non linéaire se présente également sous la forme d'une couche dont l'épaisseur est vraisemblablement proche la longueur de cohérence. La formation d'un plasma ionique est également observée entre la surface de l'échantillon et les électrodes.

2.2.2. Effet de la température

2.2.2.1. Conditions expérimentales

Nous avons polarisé quatre échantillons à différentes températures : 200, 250 et 270°C. Nous avons fixé les paramètres suivants :

- ✓ durée de thermalisation : 1h30

- ✓ durée de polarisation : 30 min
- ✓ intensité du champ électrique : 5 kV

2.2.2.2. Franges de Maker

Les résultats de l'enregistrement des franges de Maker sont donnés dans la figure III.30..

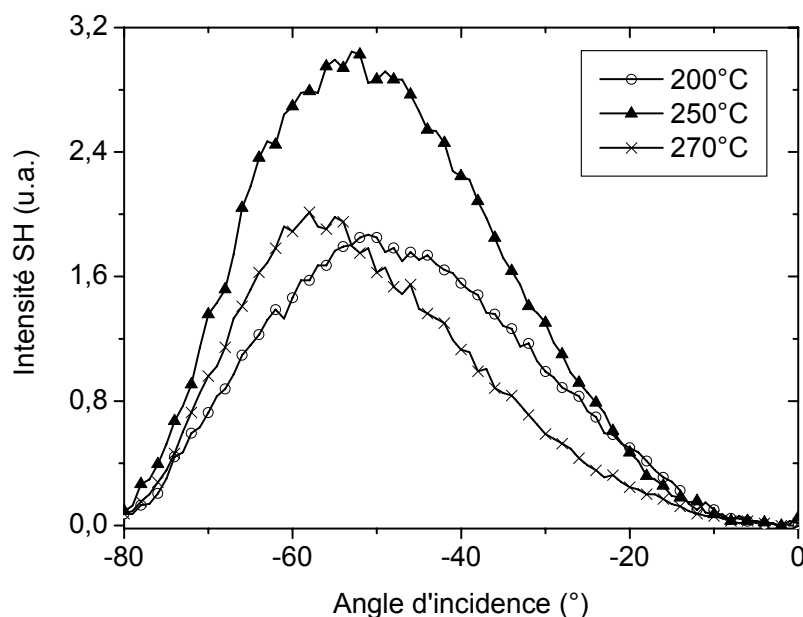


Figure III.30. : Enregistrement des franges de Maker pour trois verres S2G-5%Ga polarisés à trois différentes températures pendant 30 min sous 5 kV

Il apparaît difficile de définir une température optimale de polarisation. En effet, les niveaux de signaux SH sont proches mais difficilement comparables à cause notamment de la différence de l'allure des courbes représentant l'intensité du signal SH en fonction de l'angle d'incidence. Il n'apparaît pas clairement une véritable dépendance de l'intensité des signaux SH avec la température. Un traitement de polarisation réalisé à la température de 250°C semble cependant améliorer l'efficacité de la GSH. Le critère de choix de la température s'est également porté sur l'absence d'endommagement de la surface cathodique : pour des températures inférieures ou égales à 250°C, la détérioration de la surface cathodique n'est plus observée.

2.2.3. *Dynamique du phénomène*

Il est apparu que le phénomène était plus stable que dans le cas du verre 2S2G. Aucune décroissance du signal SH n'a pu être observée sous l'effet de l'insolation laser à la longueur d'onde $\lambda = 1904$ nm. Le processus de polarisation reste toutefois un phénomène transitoire

dans le verre S2G-5%Ga : la disparition du signal SH est observée quelques semaines après le traitement de polarisation thermique.

2.2.4. Etude de la zone non linéaire

2.2.4.1. Localisation de la zone non linéaire

L'attaque chimique de la surface anodique par une solution d'hydroxyde de sodium ($C_{\text{NaOH}} = 3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) a entraîné une décroissance de l'intensité du signal SH puis sa disparition complète. Cette observation nous a permis de déterminer que la zone non linéaire se situait dans une fine couche sous la surface anodique comme dans le cas du verre 2S2G.

2.2.4.2. Epaisseur non linéaire

Les épaisseurs des couches non linéaires ont été déterminées pour des verres polarisés 30 min à 200 et 250°C sous 5 kV. La surface anodique des échantillons a été attaquée par une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à ce qu'ils ne présentent plus de signal SH. L'épaisseur éliminée, c'est-à-dire l'épaisseur non linéaire, a été mesurée à la fin de l'attaque chimique par profilométrie. La surface cathodique des échantillons a été protégée ainsi qu'une partie de la surface anodique. Le signal SH a été enregistré dans la zone protégée à la fin de l'attaque chimique et nous n'avons pas observé de baisse significative de son intensité. Les épaisseurs non linéaires mesurées dans le cas de deux températures de polarisation différentes sont données dans le tableau III.10..

Température de polarisation	200	250
Epaisseur de la couche non linéaire (μm)	$13,5 \pm 1$	14 ± 1

Tableau III.10. : Epaisseur de la couche non linéaire d'un verre S2G-5%Ga polarisé 30 min à 200 et 250°C sous 5 kV

Aucune différence significative de l'épaisseur non linéaire n'est observée en fonction de la température de polarisation. Dès lors que la température est suffisante pour activer le phénomène et pour permettre la création d'une charge d'espace, une augmentation de la température de polarisation ne semble pas avoir d'influence sur ce processus.

2.2.4.3. Estimation de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$

Par analogie avec les résultats obtenus dans le verre 2S2G, la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$ d'un verre S2G-5%Ga polarisé 30 min à 250°C sous 5 kV a été estimée à une valeur supérieure à 1 pm/V.

2.2.5. Interprétation des résultats

Comme dans le cas du verre 2S2G, l'analyse en profondeur de la zone non linéaire réalisée par spectroscopie de diffusion micro-Raman ne nous a montré aucune différence significative entre un échantillon de référence et un échantillon polarisé.

On estime que le mécanisme de GSH dans le verre S2G-5%Ga est identique à celui décrit dans le cas de la polarisation thermique du verre 2S2G. La formation d'un plasma ionique et la mesure du courant total (figure III.31.) nous indiquent que les électrons sont susceptibles de circuler dans l'échantillon et par conséquent de rendre difficile la création d'une charge d'espace par migration des cations. Le champ électrostatique E_{DC} , induit par l'accumulation de charges négatives vraisemblablement associées à la formation de défauts chargés (figure III.28.) sous la surface anodique sur une épaisseur d'une dizaine de micromètres, est vraisemblablement à l'origine de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux créée dans les verres S2G-5%Ga polarisés thermiquement. Les électrons circulant dans le matériau peuvent alors être stabilisés de manière transitoire au niveau de ces défauts créés lors du traitement de polarisation et y être piégés lors du refroidissement brutal de l'échantillon provoquant une chute de la conductivité électronique.

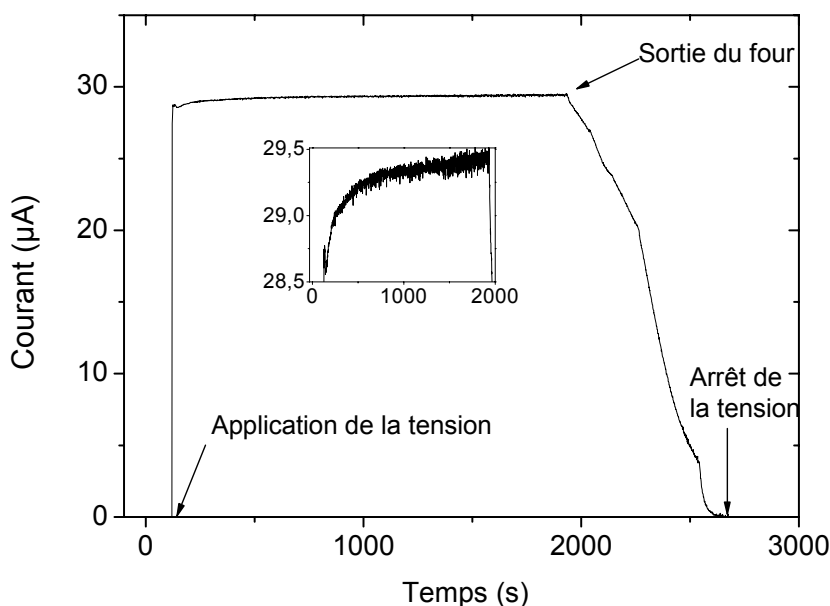


Figure III.31. : Courbe de courant total enregistré aux bornes d'échantillon de verre S2G-5%Ga de 1 mm d'épaisseur au cours du traitement de polarisation (30 min, 270°C, 5 kV)

La meilleure stabilité temporelle de signal SH dans ce verre par rapport au verre 2S2G peut s'expliquer de deux manières : d'une part, sa conductivité électronique doit

vraisemblablement être plus faible que celle du verre 2S2G du fait que le rapport %at (M) /%at (S), où M= Ge, Ga, Sb, est plus petit. D'autre part, l'énergie associée à sa longueur d'onde de coupure est plus grande, ce verre est donc moins sensible à la photoexcitation associée à l'absorption électronique que le verre 2S2G. Ces deux aspects ont pour conséquence de rendre plus difficile la circulation des électrons à température ambiante, la relaxation du phénomène, naturelle ou photoinduite, par recombinaison des liaisons est donc moins favorisée.

2.3. Verre 2SG-10%Sb

2.3.1. Résultats préliminaires

Les premiers résultats des essais de polarisation thermique du verre 2SG-10%Sb ont montré un comportement très différent de celui observé pour les verres 2S2G et S2G-5%Ga étudiés précédemment. Tout d'abord, la formation d'un plasma ionique n'est plus visible lors du traitement de polarisation. De plus, on peut observer un phénomène de surmodulation sur l'enregistrement des franges de Maker comme le montre la figure III.32..

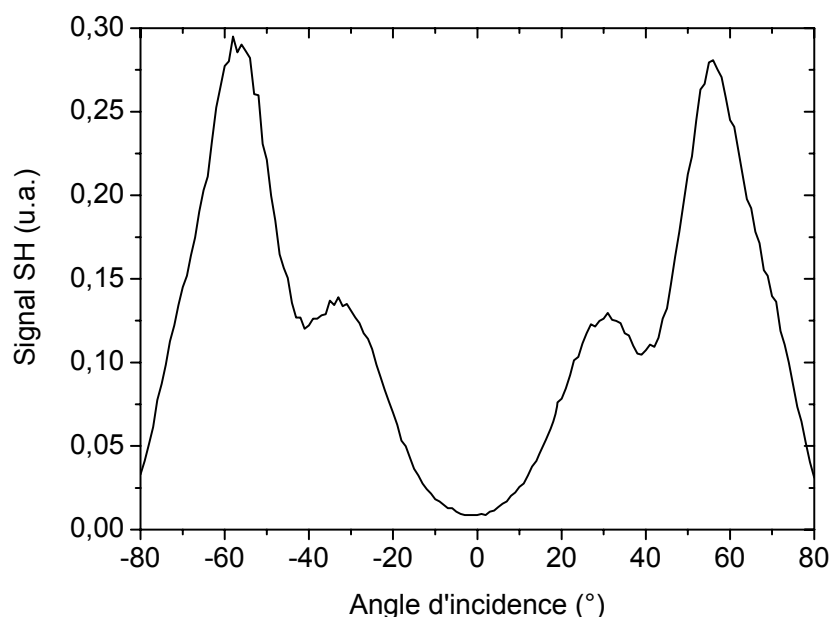


Figure III.32. : Enregistrement de franges de Maker pour un verre 2SG-10%Sb polarisé 10 min à 270°C sous 4 kV

Deux mécanismes peuvent expliquer l'apparition de surmodulations :

- ✓ La zone non linéaire est située sous la surface anodique ou sous la surface cathodique mais son épaisseur est supérieure à la longueur de cohérence du verre ($L_c = 11,9 \mu\text{m}$), on observe alors clairement deux franges. Il peut également être possible que la non linéarité soit créée dans tout le volume de l'échantillon, avec deux régions non linéaires différentes présentant chacune des susceptibilités $\chi^{(2)}$ différentes.
- ✓ Deux zones non linéaires sont créées à la fois sous la surface anodique et sous la surface cathodique. Les ondes de second harmonique générées dans les deux zones vont alors interagir entraînant la formation d'interférences constructives et destructives successives à l'origine de ces surmodulations.

A l'inverse, notons que l'absence de surmodulations sur l'enregistrement des franges de Maker ne signifie pas nécessairement que la région non linéaire se présente sur la forme d'une fine couche dont l'épaisseur non linéaire est inférieure à la longueur de cohérence L_c . Des simulations des franges de Maker pour le verre 2SG-10%Sb, réalisées au laboratoire PhLAM, ont en effet montré qu'elles pouvaient présenter différentes allures suivant le profil spatial du coefficient non linéaire $\chi^{(2)}$ et l'épaisseur de la région non linéaire (figure III.33.). Ces simulations nous montrent bien les surmodulations peuvent rester invisibles sur l'enregistrement des franges de Maker lorsque l'épaisseur dépasse de peu la longueur de cohérence.

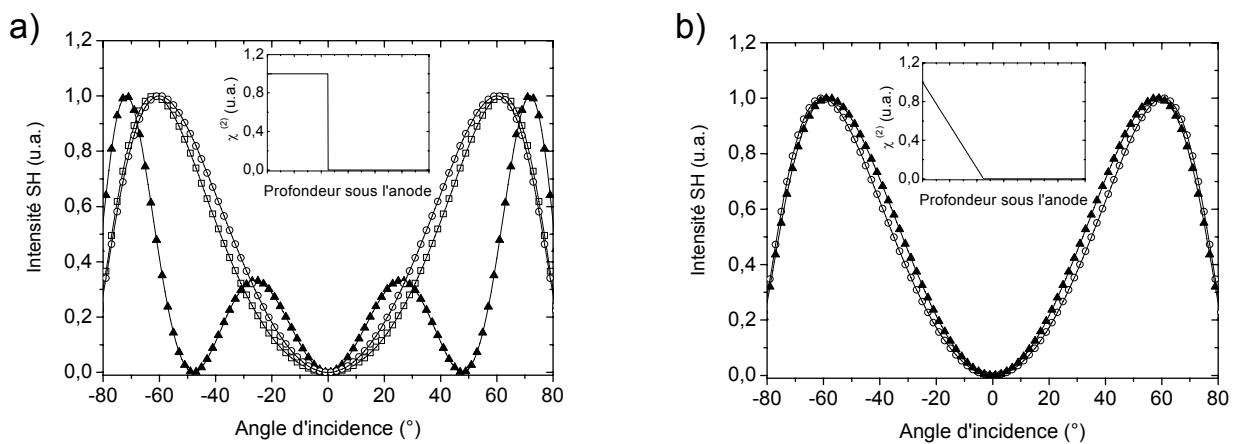


Figure III.33. : Simulation des franges de Maker pour le verre 2SG-10%Sb dans le cas d'un profil de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ rectangulaire (a) et triangulaire (b) pour une épaisseur non linéaire de 10 μm (○), 22,5 μm (▲) et 30 μm (□)

L'attaque chimique de la surface anodique à l'aide d'une solution de soude a entraîné la disparition de l'intensité du signal SH sur une épaisseur supérieure à 250 μm . Nous avons donc conclu que la non linéarité était créée dans le verre 2SG-10%Sb sous la surface anodique. L'apparition de surmodulations sur l'enregistrement des franges de Maker peut donc être attribuée, dans le cas de cette première polarisation, à la génération d'une région non linéaire dont l'épaisseur est largement supérieure à la longueur de cohérence.

L'influence de divers paramètres comme la température et la durée de polarisation a été étudiée afin de comprendre le mécanisme de polarisation thermique dans les verres du système Ge-Sb-S.

2.3.2. Effet de la composition chimique de l'échantillon

2.3.2.1. Conditions expérimentales

Deux compositions vitreuses du système Ge-Sb-S ont été testées : 2SG-10%Sb et 2SG-5%Sb. Les deux verres ont été polarisés environ 40°C en dessous de leur température de transition vitreuse, soit 310 et 270°C respectivement. La durée de polarisation a été fixée à 30 min et l'intensité du champ appliqué à 5 kV.

2.3.2.2. Franges de Maker

Les résultats des enregistrements des franges de Maker sont donnés dans la figure III.34. :

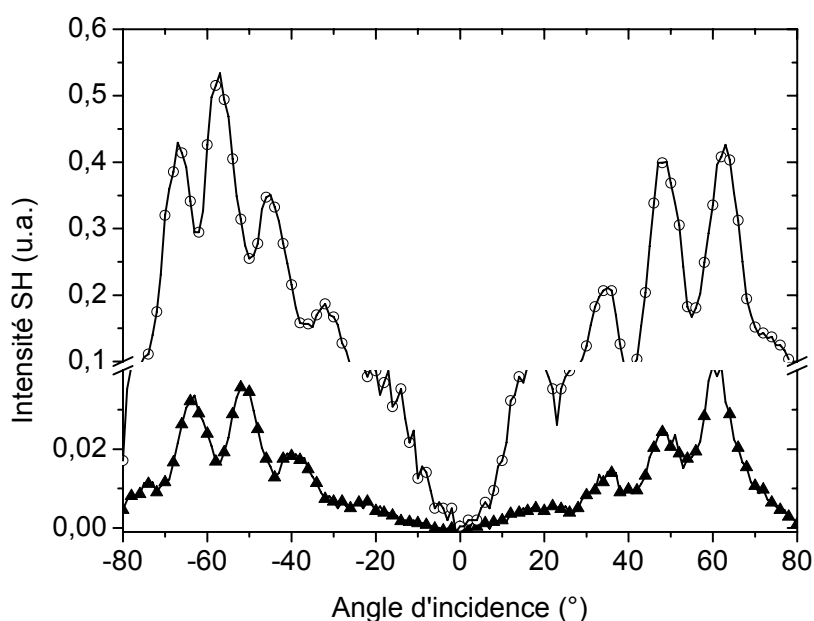


Figure III.34. : Enregistrement des franges de Maker pour des verres 2SG-10%Sb (○) et 2SG-5%Sb (▲) polarisés 30 min respectivement à 310 et 270°C sous 5 kV

On observe un phénomène de surmodulation sur l'enregistrement des franges de Maker réalisé sur les deux verres de composition différentes. On peut toutefois noter que l'intensité maximale du signal SH mesurée pour le verre 2SG-10%Sb est environ dix fois supérieure à celle mesurée pour le verre 2SG-5%Sb. Si l'on considère la polarisation thermique de ces deux compositions réalisée à la même température (270°C), la différence d'intensité des signaux SH est alors de l'ordre d'un facteur 20 (figure III.35.).

Deux compositions vitreuses du système Ge-Sb-S de structure différente ont été polarisés thermiquement et ont montré l'apparition de surmodulations. Leur apparition sur l'enregistrement des franges de Maker, inexistante dans le cas des verres des systèmes Ge-

Ga-Sb-S et Ge-Ga-S, semble donc un comportement particulier aux verres du système Ge-Sb-S. Notons que ni la rigidité du réseau ni l'excès de soufre ne semble pouvoir expliquer ce phénomène nouveau. On peut en effet estimer que ces deux paramètres sont comparables dans les verres 2SG-5%Sb et S2G-5%Ga. En considérant les verres du système Ge-Sb-S, on peut seulement supposer que l'introduction de soufre en excès est dommageable à l'augmentation de l'intensité du signal SH.

Au vu de l'apparition de surmodulations sur l'enregistrement des franges de Maker caractéristique aux verres du système Ge-Sb-S, nous nous sommes orientés vers un abaissement de la température de la polarisation tout d'abord, puis vers une diminution de sa durée afin de limiter l'étalement de la région non linéaire sous la surface anodique. Ces deux paramètres ont alors été testés dans le but d'optimiser la réponse non linéaire du verre 2SG-10%Sb.

2.3.3. *Effet de la température*

2.3.3.1. Conditions expérimentales

Une large gamme de températures de polarisation a été testée : de 100 à 310°C. Seule la polarisation thermique réalisée à 100°C n'a pas permis de générer une onde de second harmonique dans l'échantillon.

Nous avons fixé les paramètres suivants :

- ✓ durée de thermalisation : 1h30
- ✓ temps de poling : 30 min

L'intensité du champ appliqué a été fixée à 5 kV pour les polarisations réalisées de 310 à 200°C, à 4 kV pour les polarisations réalisées à 170 et 140°C, à 2,5 kV pour la polarisation réalisée à 100°C. La présence d'arcs électriques pour une tension appliquée de 5 kV à des températures de polarisation inférieure ou égale à 170°C nous a en effet contraint à réduire l'intensité de la tension.

2.3.3.2. Franges de Maker

Les résultats de l'enregistrement des franges de Maker sont donnés dans la figure III.35.. Nous rappelons que toutes les intensités des signaux SH ont été normalisées.

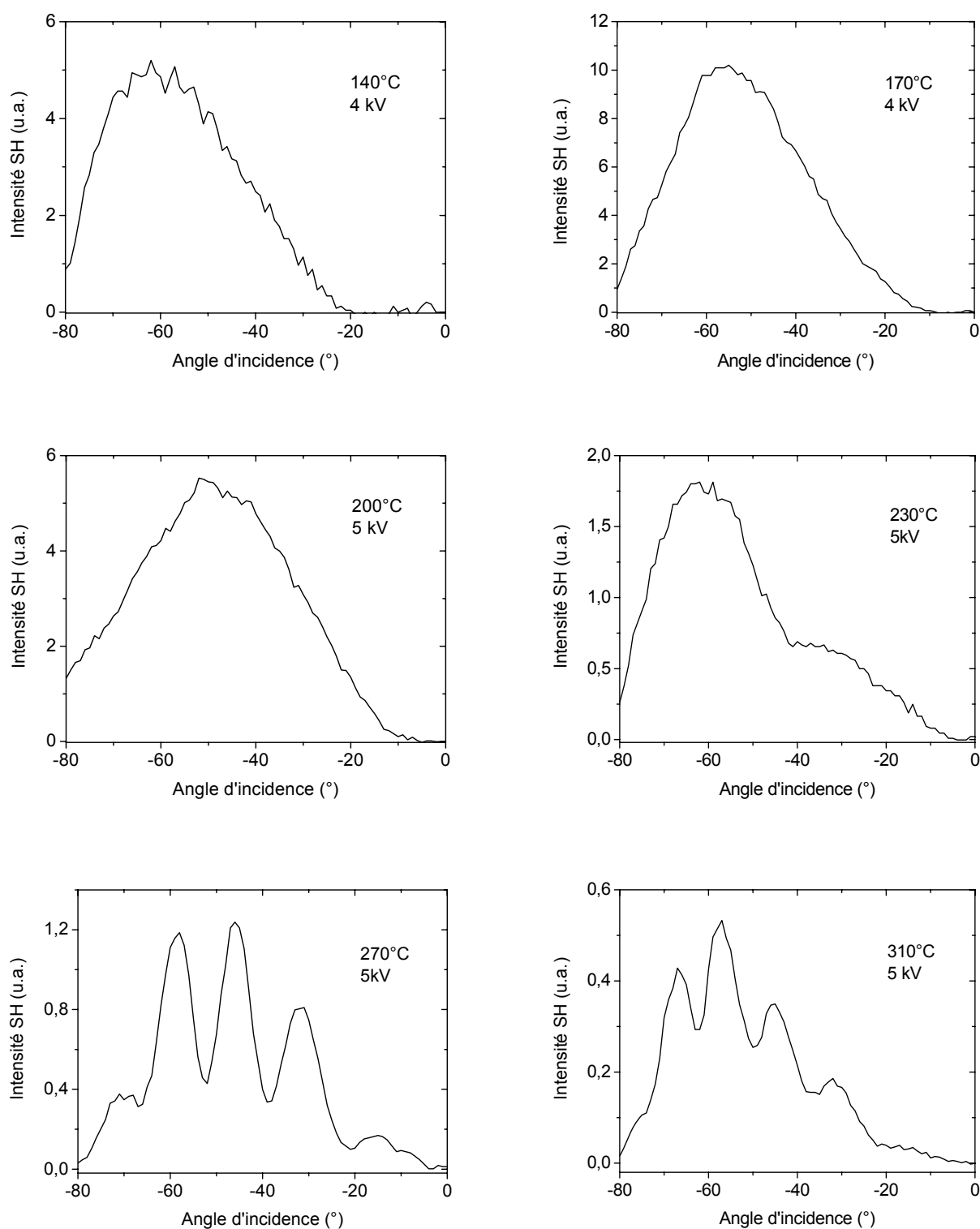


Figure III.35. : Enregistrement des franges de Maker pour six échantillons de verre 2SG-10%Sb polarisés à différentes températures pendant 30 min sous 4 ou 5 kV

On observe l'apparition progressive de surmodulations avec l'augmentation de la température de polarisation. Une variation de l'intensité maximale du signal SH avec l'augmentation de la température est également clairement visible (figure III.36.).

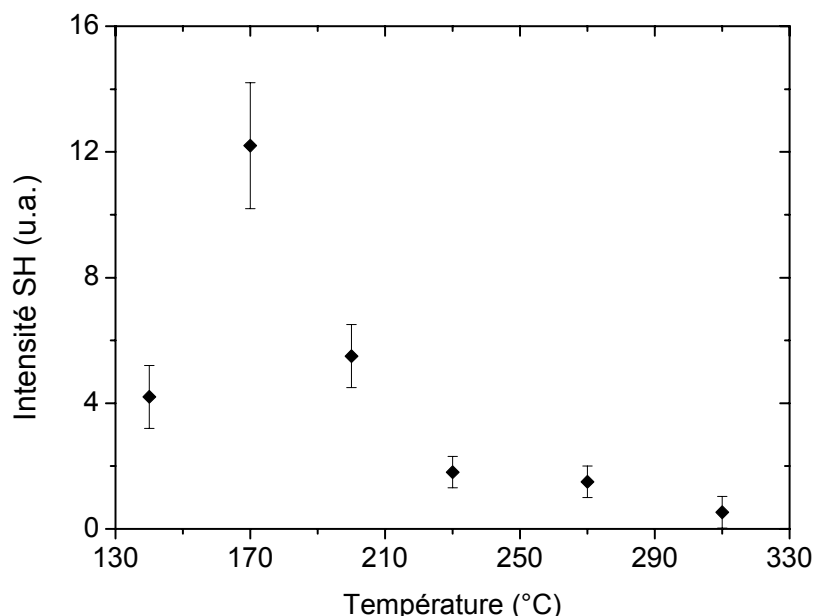


Figure III.36. : Intensité maximale du signal SH pour le verre 2SG-10%Sb polarisé à différentes températures pendant 30 min sous 4 et 5 kV

La température optimale de polarisation semble être située autour de 170°C. En dessous de cette température, on estime que l'efficacité de la polarisation est affaiblie : la température est trop faible pour fournir une énergie suffisante pour passer la barrière d'activation permettant la mise en place des phénomènes de migration de charges et/ou d'orientation de dipôles. Au-delà de 170°C, l'intensité du signal SH décroît lorsque la température augmente.

2.3.3.3. Épaisseur de la couche non linéaire

L'épaisseur de la couche non linéaire a été mesurée pour deux échantillons polarisés 30 min sous 4 kV à 170 et 230°C. Ces températures ont été sélectionnées en considérant le fait qu'à la température de 230°C, les surmodulations apparaissent sur l'enregistrement des franges de Maker et qu'à la température de 170°C, l'intensité du signal SH est maximale. Lors de l'attaque de la surface anodique par une solution d'hydroxyde de sodium (0,2 mol/L), l'intensité du signal SH a été enregistré in situ au cours du temps.

La surface cathodique des échantillons a été protégée ainsi qu'une partie de la surface anodique. Le signal SH a été enregistré dans la zone protégée à la fin de l'attaque chimique et nous n'avons observé aucune baisse de son intensité. Les épaisseurs éliminées ont été

mesurées par profilométrie lorsque que l'intensité du signal SH est devenue nulle dans la zone attaquée. La largeur de la région non linéaire a été estimée à environ 30 μm dans le cas du verre polarisé à 170°C et à environ 210 μm dans le cas du verre polarisé à 230°C.

L'apparition de surmodulations sur l'enregistrement des franges de Maker nous indique clairement que l'épaisseur de la couche non linéaire croît lorsque la température de polarisation augmente. Cette hypothèse a été confirmée par les mesures des épaisseurs non linéaires de deux échantillons polarisés 30 min à 170 et 230°C sous 4 kV.

2.3.4. Effet de la durée de polarisation

2.3.4.1. Conditions expérimentales

Trois durées de polarisation ont été testées : 5, 30 et 60 min. La température de polarisation a été fixée à 170°C, température à laquelle l'intensité du signal SH est maximale, et l'intensité du champ appliqué a été fixée à 4 kV.

2.3.4.2. Franges de Maker

L'enregistrement de franges de Maker a été effectué de -80 à 0°. Elles sont représentées dans la figure III.37..

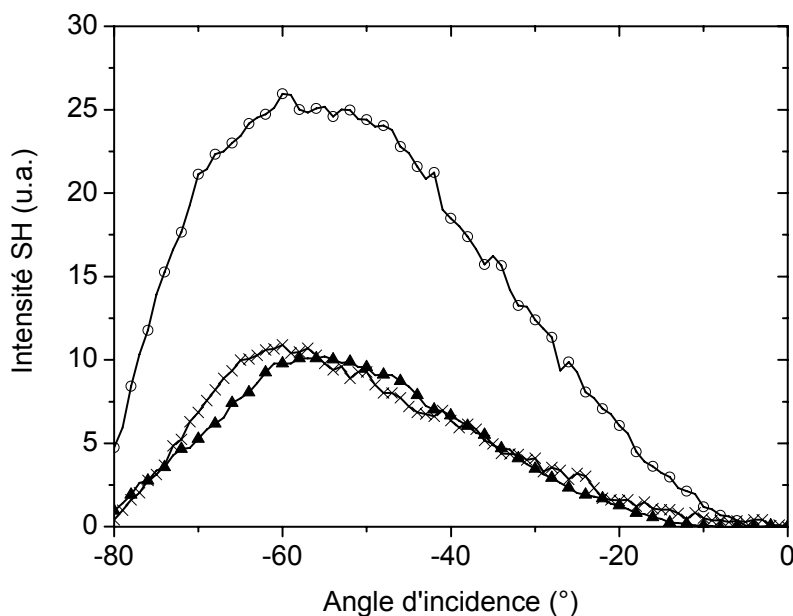


Figure III.37. : Franges de Maker obtenues pour un verre 2SG-10%Sb polarisé 5 min (○), 30 min (▲) et 60 min (×) à 170°C sous 4 kV

Aucune surmodulation n'est visible sur ces trois enregistrements. Il est cependant à noter que l'intensité du signal SH est clairement plus élevée pour une durée de polarisation courte (5 min) puis à tendance à se stabiliser.

2.3.4.3. Épaisseur de la couche non linéaire

Les épaisseurs des couches non linéaires ont été déterminées par la mesure de l'intensité du signal SH in situ au cours du temps. L'échantillon a été fixé sur une cuve de plexiglas de deux centimètres de largeur, cette cuve présentant un trou permettant l'attaque chimique d'une partie de l'échantillon. Une partie de la zone attaquée par la solution d'hydroxyde de sodium a été protégée par un film adhésif imperméable afin de mesurer l'intensité du signal SH dans la zone non attaquée à la fin de l'enregistrement et ainsi d'écarter le problème d'une éventuelle baisse d'intensité naturelle au cours du temps.

La cuve a été placée sur la table de rotation. L'onde de pompe arrive sur la face cathodique de l'échantillon et se propage dans le matériau jusqu'à la zone non linéaire où l'onde de second harmonique est créée. Un enregistrement du spectre de transmission dans le domaine visible- proche infrarouge d'une solution d'hydroxyde de sodium (0,2 mol/L) nous a montré que l'onde SH se propageait dans cette solution alors que l'onde de pompe était absorbée. Le dispositif d'enregistrement de l'intensité du signal SH a alors été optimisé pour que l'intensité du signal SH soit maximale lorsque la cuve est remplie d'eau. Du fait des différences d'indice du verre, de l'eau et du plexiglas, l'angle d'incidence de l'onde de pompe avec la surface cathodique permettant d'enregistrer le signal maximal a été alors fixé à 30°. Une fois les réglages optiques terminés, l'eau a été remplacée par une solution d'hydroxyde de sodium et l'enregistrement a débuté.

L'épaisseur totale éliminée est mesurée par profilométrie à la fin de l'attaque. Comme dans le cas de l'étude du profil spatial de l'intensité du signal SH du verre 2S2G, on considère que la vitesse de l'attaque chimique est constante et qu'il n'y pas d'interaction entre la solution et la couche non linéaire. L'épaisseur totale mesurée nous permet de calculer la vitesse d'attaque et ainsi de déterminer le profil spatial de l'intensité du signal SH dans le verre 2SG-10%Sb.

Les résultats de l'enregistrement du signal SH in situ au cours de l'attaque chimique pour des verres polarisés 5, 30 et 60 min sont donnés dans la figure III.38.. L'épaisseur de la région non linéaire dans de ces verres ont été évaluées respectivement à 15, 30 et 37 μm . On observe donc une augmentation de l'épaisseur de la couche non linéaire lorsque la durée de polarisation augmente. Rappelons que les épaisseurs mesurées de ces régions non linéaires ne sont pas incompatibles à l'absence de surmodulation sur l'enregistrement des franges de Maker pour ces trois échantillons.

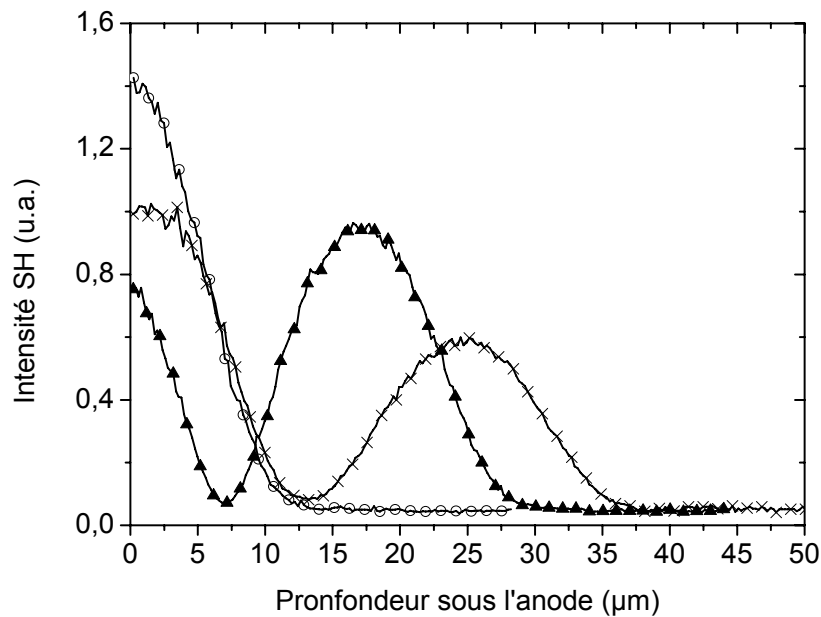


Figure III.38. : Profil spatial de l'intensité du signal SH d'un verre 2SG-10%Sb polarisé 5 min (○), 30 min (▲) et 60 min (×) à 170°C sous 4 kV

On observe également deux profils différents de l'intensité du signal SH en fonction de la profondeur. Dans le cas du verre polarisé 5 min, l'intensité du signal SH décroît lorsque l'épaisseur de la couche non linéaire diminue. L'intensité du signal SH peut être considérée comme nulle pour une profondeur sous l'anode de 15 μm .

Dans le cas des verres polarisés 30 et 60 min, le profil spatial de l'intensité du signal SH est tout à fait différent. Dans le cas du verre polarisé 30 min, l'intensité du signal SH devient nulle à une profondeur sous l'anode d'environ 7 μm . L'intensité croît ensuite jusqu'à un maximum, plus élevé que le niveau de signal de départ, puis décroît pour devenir négligeable à une profondeur d'environ 30 μm . De même, dans le cas du verre polarisé 60 min, l'intensité du signal SH devient négligeable à une profondeur sous l'anode d'environ 13 μm . Elle croît ensuite jusqu'à un niveau de signal plus faible que le signal de départ puis décroît jusqu'à devenir nulle pour une profondeur de 37 μm . Notons dans ces deux cas que la longueur séparant deux minima est de l'ordre de deux longueurs de cohérence. On peut donc considérer que les variations sinusoïdales de l'intensité du signal SH en fonction de la profondeur sous l'anode sont dues à la variation de la longueur d'interaction dans la zone non linéaire dont l'épaisseur est supérieure à la longueur de cohérence.

2.3.5. Calcul de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$

Le calcul de la susceptibilité non linéaire a été effectué pour un verre 2SG-10%Sb polarisé 5 min à 170°C sous 5 kV. Ce traitement thermique conduit à l'intensité du signal SH la plus élevée.

2.3.5.1. Profil spatial de l'intensité du signal SH

Un affinement a été réalisé pour représenter au mieux le profil spatial de l'intensité du signal SH. Le résultat de la simulation est donné dans la figure III.39..

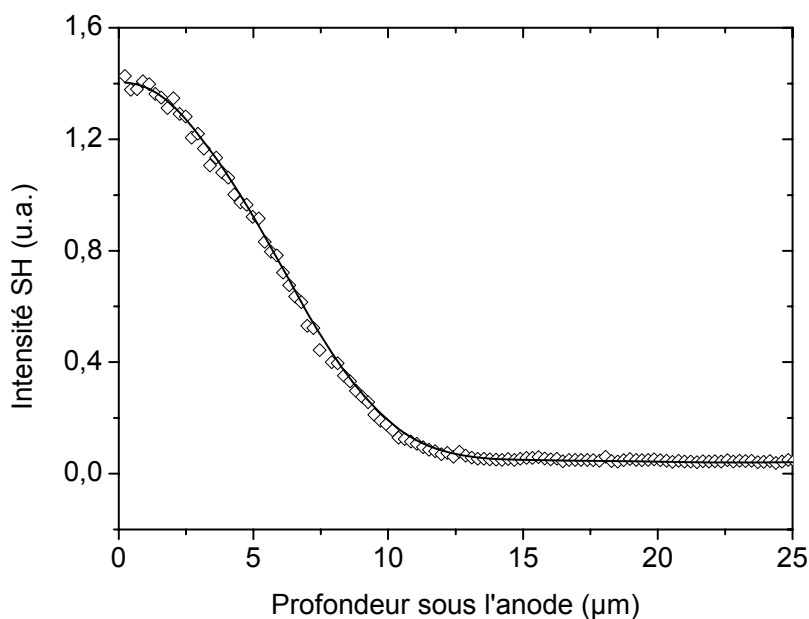


Figure III.39. : Profil spatial de l'intensité du signal SH d'un verre 2SG-10%Sb polarisé 5 min à 170°C sous 4 kV

Les losanges représentent les points expérimentaux. La ligne continue correspond au meilleur affinement des points expérimentaux représentant le profil spatial de l'intensité du signal SH.

2.3.5.2. Profil spatial de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$

Comme dans le cas du verre 2S2G, le profil spatial de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$ a été déterminé par reconstruction, dont le principe a été décrit par Kudlinski *et al.* [23], à l'aide du profil affiné de l'intensité du signal SH en fonction de la profondeur sous l'anode (figure III.39.). Le résultat de la reconstruction du profil spatial de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ est donné dans la figure III.40..

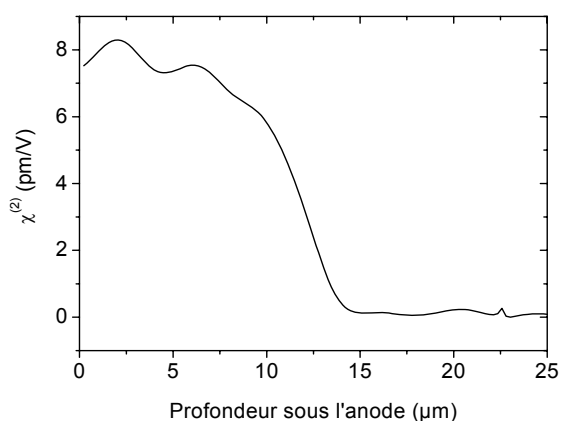


Figure III.40. : Simulation du profil spatial de la susceptibilité $\chi^{(2)}$

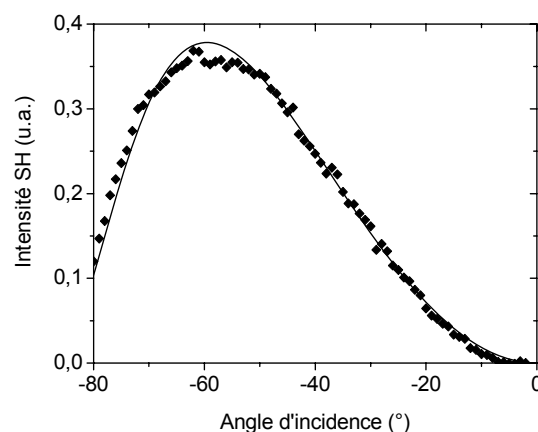


Figure III.41. : Franges de Maker pour un verre 2SG-10%Sb polarisé 5 min à 170°C sous 4 kV

La reconstruction du profil spatial de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ nous a montré que contrairement au verre 2S2G, la région non linéaire n'est pas enterrée sous la surface anodique et que le maximum de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux est situé précisément sous cette surface. De plus, son profil apparaît clairement rectangulaire. La valeur de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ a été déterminée de façon plus précise en comparant le profil expérimental des franges de Maker à leur profil théorique, calculé à partir du profil spatial de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ déterminée précédemment (figure III.40.). Nous avons déterminé la valeur de la non linéarité pour la meilleure simulation des valeurs expérimentales comme le montre la figure III.41.. L'amplitude moyenne de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$ est alors estimée à environ $8 \pm 0,5$ pm/V jusqu'à 7 μm sous la surface anodique.

Dans le cas des verres polarisés 30 et 60 min, la reconstruction du coefficient non linéaire n'a pas été effectuée. Cependant, en considérant les profils spatiaux de l'intensité du signal SH dans ces deux verres, on peut représenter la distribution des charges dans la région non linéaire et par conséquent le profil spatial la susceptibilité $\chi^{(2)}$. Nous proposons de le schématiser par la succession de profils rectangulaires comme le montre la figure III.42.. Les simulations effectuées à partir de ces modèles (lignes continues) se sont montrées en accord avec les résultats expérimentaux (losanges). Il apparaît donc d'après ces modèles que l'épaisseur de la région non linéaire croît au cours du traitement de polarisation thermique et parallèlement, la valeur du coefficient diminue $\chi^{(2)}$.

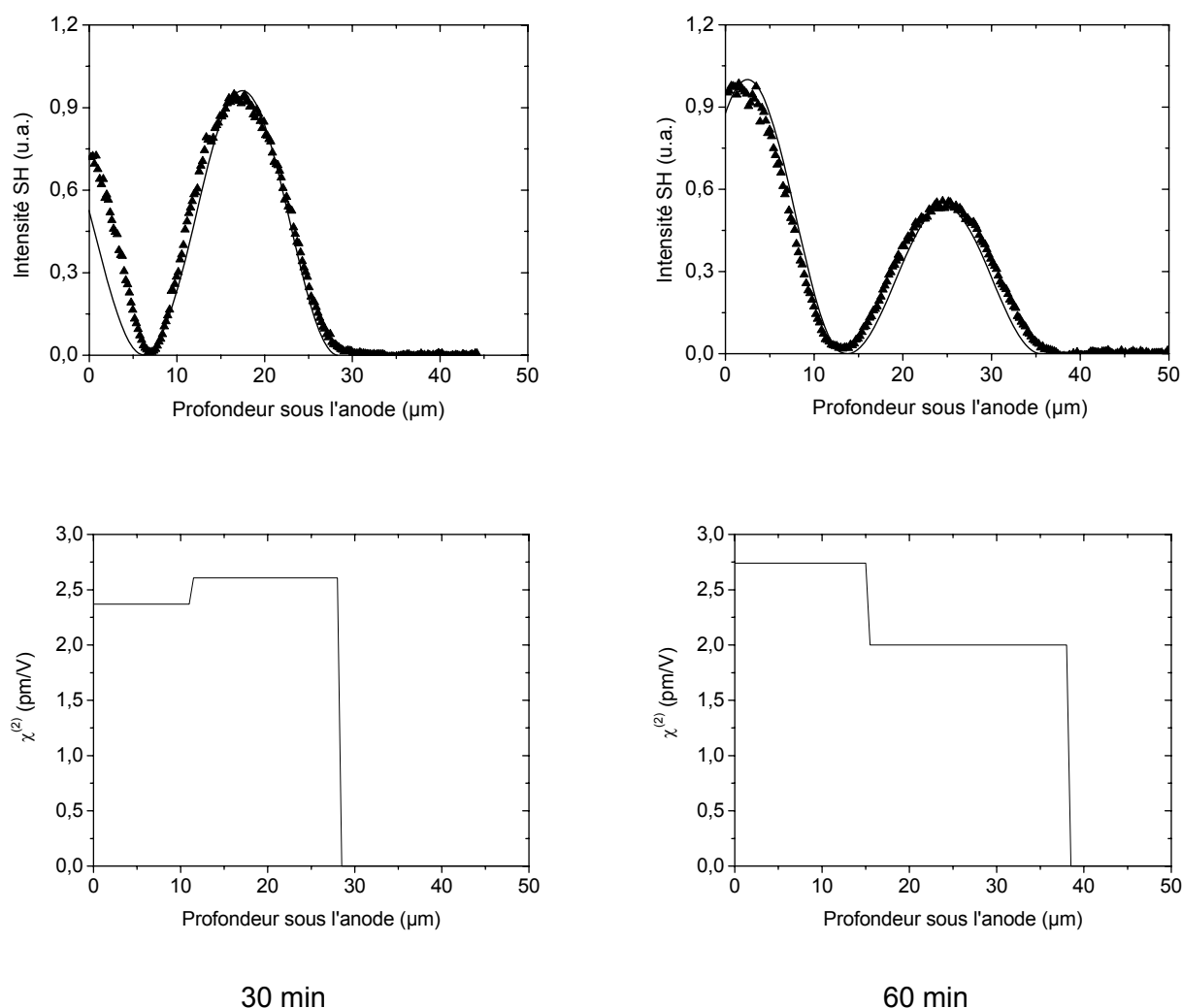


Figure III.42. : Représentation schématique du profil spatial de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$ dans le verre 2SG-10%Sb après un traitement de polarisation thermique de 30 et 60 min à 170°C

2.3.6. Dynamique du phénomène

La dynamique du phénomène de polarisation thermique a été étudiée dans un verre 2SG polarisé 60 min à 170°C sous 4 kV. Les franges de Maker ont été enregistrées le jour même de la polarisation thermique puis trois semaines après le traitement de polarisation. L'enregistrement de franges de Maker est représenté dans la figure III.43..

Tout d'abord il apparaît une baisse significative de l'intensité du signal SH trois semaines après le traitement de polarisation. De plus, l'apparition de légères surmodulations sur l'enregistrement des franges de Maker, jusqu'alors inexistantes, nous indique que la zone non linéaire évolue vraisemblablement au cours du temps. On peut alors penser que l'épaisseur de la couche non linéaire augmente avec le temps d'exposition à l'atmosphère ambiante.

La création d'une non linéarité d'ordre deux apparaît comme un phénomène beaucoup plus stable que dans les verres 2S2G ou S2G-5%Ga. Le phénomène ne semble pas sensible à la lumière blanche. L'intensité des signaux SH diminue cependant d'un facteur cinq près de six mois après le traitement de polarisation.

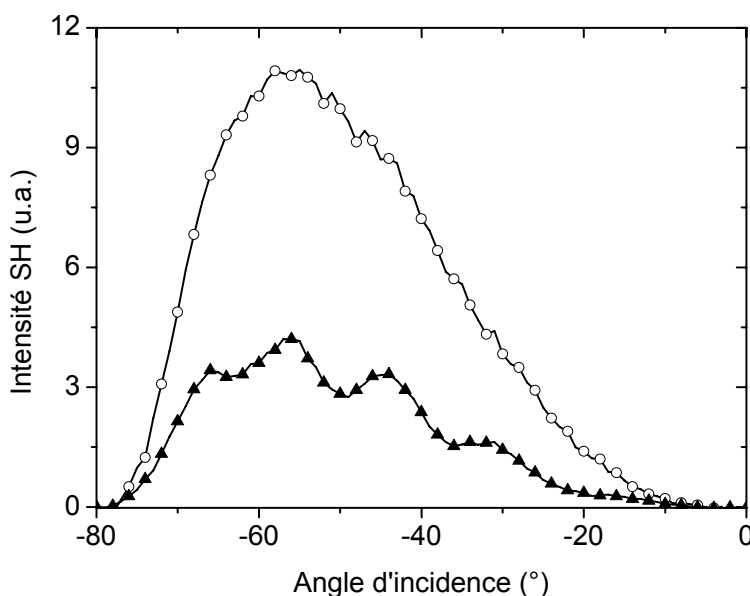


Figure III.43. : Enregistrement des franges de Maker après le traitement de polarisation (○) et trois semaines après le traitement de polarisation (▲) pour un verre 2SG-10%Sb, polarisé 60 min à 170°C sous 4 kV

2.3.7. Analyses du phénomène

2.3.7.1. Spectroscopie Raman

Comme dans le cas des verres 2S2G et S2G-5%Ga, une analyse en profondeur de la zone non linéaire a été réalisée par spectroscopie de diffusion micro-Raman. Aucune différence significative n'a pu être observée entre les spectres Raman d'un échantillon de référence et un échantillon polarisé.

2.3.7.2. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

L'analyse SIMS a été réalisée sur une profondeur de 30 μm sous la surface d'un échantillon vierge et sur les surfaces anodique et cathodique d'un échantillon polarisé 30 min à 170°C sous 4 kV. La surface érodée par les sources ioniques est de 125 x 125 μm . Cependant, afin d'améliorer la qualité de la mesure, une fenêtre optique a permis de limiter la collection des ions sur une surface de 30 μm de diamètre située au centre de la zone érodée. Un

échantillon de référence (Verre silicate SRM610) a été utilisé pour calibrer la concentration en ions Na^+ .

L'évolution de la concentration de divers éléments (Ge, Sb, S, O, H et Na) a été suivie en fonction de la profondeur. Nous n'avons pas observé de différence significative de la concentration des éléments Ge, Sb et S en fonction de la profondeur. Aussi seuls les résultats enregistrés pour les ions H, O (figure III.44. (a)) et Na (figure III.44. (b)) sont représentés. Notons que les intensités des signaux mesurés ont été normalisées par l'intensité fournie par un élément de la matrice. Cette normalisation permet ainsi de minimiser les variations d'intensité liées notamment aux problèmes de charge et à la variation d'intensité du faisceau d'ions primaires.

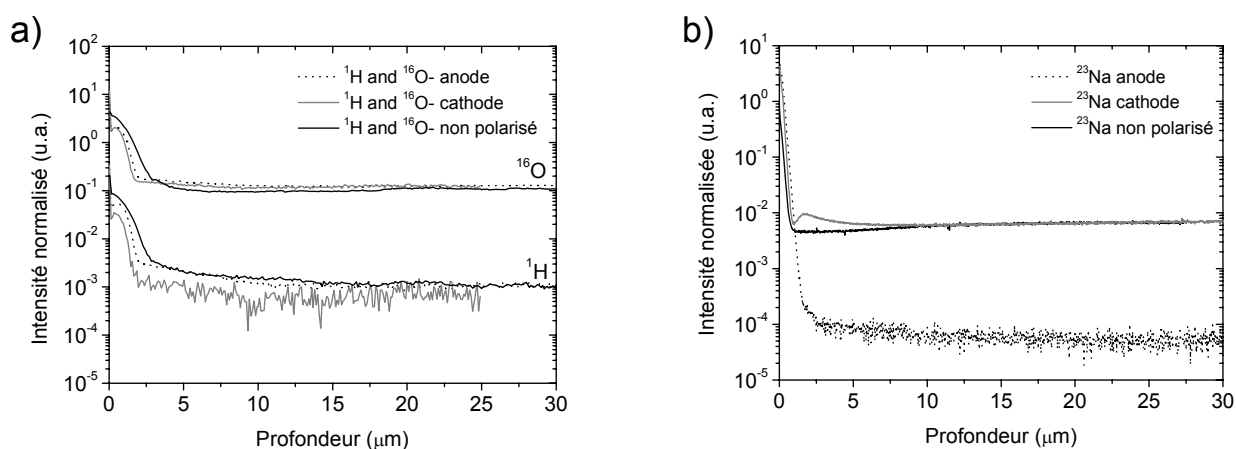


Figure III.44. : Profil des concentrations en O, H et Na en fonction de la profondeur sous les surfaces anodique et cathodique d'un verre 2SG-10%Sb, polarisé 30 min à 170°C sous 4 kV

Ces analyses nous ont tout d'abord permis d'estimer la concentration en hydrogène : elle est comprise entre 10 et 100 ppm à l'intérieur de l'échantillon. Ne disposant pas d'étalon pour doser l'oxygène, sa concentration n'a pas pu être mesurée. Une accumulation d'hydrogène et d'oxygène est visible sur une profondeur de 2 à 3 μm sous la surface pour tous les échantillons. Elle peut être attribuée à l'adsorption de molécules d'eau et d'oxygène par la surface du verre, l'échantillon étant resté à l'air ambiant après le traitement de polarisation thermique. Il est alors vraisemblable que la désorption de ces molécules lors de l'analyse contribue à surestimer la concentration au niveau de la surface en hydrogène – elle est estimée à 800 ppm - et en oxygène.

On peut toutefois noter une diminution de la quantité d'atomes d'hydrogène et d'oxygène près de la surface (entre 2 et 4 μm) dans le cas d'un échantillon polarisé comparativement à l'échantillon de référence. Ces résultats paraissent pourtant en désaccord avec ceux obtenus dans des verres de silice pour lesquels une injection d'ions H^+ est visible après le traitement de polarisation thermique [24]. Cette baisse peut être attribuée, dans notre cas,

au chauffage de nos matériaux sous gaz neutre (N_2 ou Ar). Cependant, il est à noter qu'une baisse plus significative de la concentration en hydrogène est observée sous la surface cathodique plutôt que sous la surface anodique. Cette baisse peut être attribuée à l'éventuelle migration des ions H^+ sous l'effet du champ électrique extérieur lors du traitement de polarisation thermique. Cependant, le signal enregistré étant très bruité, une étude supplémentaire est nécessaire afin de tester la reproductibilité des résultats et afin de conclure de la validité de cette hypothèse.

Une accumulation de sodium est observée sur une profondeur de $1,5\ \mu m$ sous la surface de tous les échantillons, particulièrement dans le cas de l'échantillon polarisé. A des profondeurs plus importantes, une différence de concentration en sodium entre les faces anodique et cathodique apparaît clairement. Les concentrations en sodium étant quasiment identiques dans l'échantillon de référence et sous la surface cathodique – elle est comprise entre 1 et 10 ppm –, cette différence de concentration montre l'existence d'une zone de déplétion sous la surface anodique de 2 à $30\ \mu m$ dans la limite de la profondeur analysée. De plus, un excès de sodium est visible dans une zone de 1 à $9,5\ \mu m$ sous la surface cathodique. Ces deux observations peuvent être associées à la migration des ions Na^+ vers la cathode sous l'effet du champ électrique appliqué.

Les analyses SIMS ont montré que la déplétion semblait s'étendre au-delà de la région non linéaire dont l'épaisseur est d'environ $30\ \mu m$ pour l'échantillon analysé. Il est à noter que l'analyse SIMS a été réalisée quatre mois après le traitement de polarisation et qu'une relaxation de la GSH est possible dans le verre. Par conséquent l'étalement de la déplétion pourrait être expliqué par la relaxation du phénomène. Afin de pouvoir déterminer avec précision la quantité d'ions Na^+ ayant migré au cours du traitement de polarisation et afin de déterminer ainsi la valeur du champ électrique interne dans l'hypothèse d'une migration à porteur de charge unique, des nouvelles analyses SIMS vont être réalisées sur des échantillons polarisés 5 et 30 min à $170^\circ C$.

2.3.8. *Interprétation des résultats*

Nous avons pu mettre en évidence un phénomène de GSH dans les verres 2SG-10%Sb après un traitement de polarisation thermique. Comme dans le cas du verre 2S2G, nous proposons d'expliquer ce phénomène par la création d'un champ électrostatique \vec{E}_{DC} sous la surface anodique. Le mécanisme de polarisation thermique dans le verre 2SG-10%Sb semble très différent de celui mis en jeu lors de la polarisation des verres 2S2G et S2G-5%Ga. La mesure du courant total au cours du traitement thermique nous montre un comportement du matériau très similaire à celui observé lors de la polarisation des verres de silice (figure III.45.).

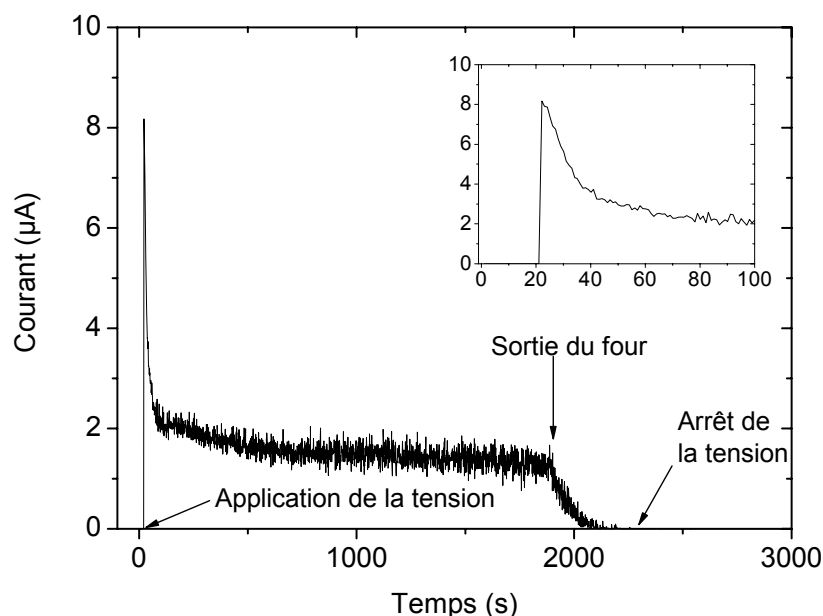


Figure III.45. : Courbe de courant total enregistré aux bornes d'échantillon de verre 2SG-10%Sb de 1 mm d'épaisseur au cours du traitement de polarisation (30 min, 270°C, 5 kV)

On observe une décroissance rapide du courant dès l'application de la tension, liée vraisemblablement à la migration rapide des ions Na^+ vers la cathode. Après dix minutes de polarisation, l'intensité du courant se stabilise et peut être attribuée soit à la mesure des courants de surface, soit à la mesure d'un courant résiduel dans l'ensemble du matériau. Compte tenu de l'aspect très bruité de cet enregistrement, seule une analyse qualitative nous a semblé raisonnable.

Dans un premier temps, nous nous proposons d'expliquer le mécanisme de GSH dans le verre 2SG-10%Sb comme reposant vraisemblablement sur le modèle de migration de charges à porteurs multiples développé par Kudlinski *et al* [25]. On peut supposer que sous l'effet du champ électrique extérieur, les impuretés mobiles telles les ions Na^+ migrent rapidement vers la cathode laissant derrière elles une large zone déplétée chargée négativement.

Il apparaît que le temps nécessaire à la création de la charge d'espace est de l'ordre de quelques minutes pour une polarisation à 170°C. Ainsi, pour des durées de polarisation de plus cinq minutes, l'amplitude de la susceptibilité non linéaire diminue et la région non linéaire s'étend plus profondément à l'intérieur de l'échantillon. L'existence d'un deuxième porteur de charges, par exemple les ions H^+ ou K^+ présents dans l'atmosphère ou à la surface du verre, pourrait expliquer ces deux phénomènes par la neutralisation progressive

de la région non linéaire lors du traitement de polarisation. Cependant, contrairement aux résultats de Alley *et al.*[24], l'injection d'hydrogène dans le verre au cours du traitement de polarisation n'a pas pu être mise en évidence par l'analyse SIMS. L'accumulation de sodium sous la surface anodique pourrait alors éventuellement être à l'origine de la neutralisation de la zone déplétée dans ces deux premiers micromètres. L'éjection d'électrons peut également être envisagée afin d'expliquer ce mécanisme de neutralisation.

L'augmentation de la durée de polarisation a pour conséquence d'élargir l'épaisseur de la couche non linéaire. Un effet similaire est observé lorsque la température augmente. La hausse de la température de polarisation a vraisemblablement pour effet d'augmenter la conductivité ionique. La zone déplétée en ions Na^+ donc sera d'autant plus grande que la polarisation se fait à haute température. L'observation de cinq franges pour une température de polarisation de 310°C pourrait alors traduire la présence d'une non linéarité dans l'ensemble du volume de l'échantillon, c'est-à-dire sur une épaisseur de 1 mm. Une telle observation a récemment été reportée au sujet d'échantillons fins de verres de silice polarisés thermiquement par Quiquempois *et al.* [26]. Dans ces conditions et dans l'hypothèse d'une différence de potentiel nulle entre les deux surfaces, la distribution spatiale du champ électrique statique créé dans le verre 2SG-10%Sb après une polarisation à 310°C peut être décrit selon le schéma représenté dans la figure III.46..

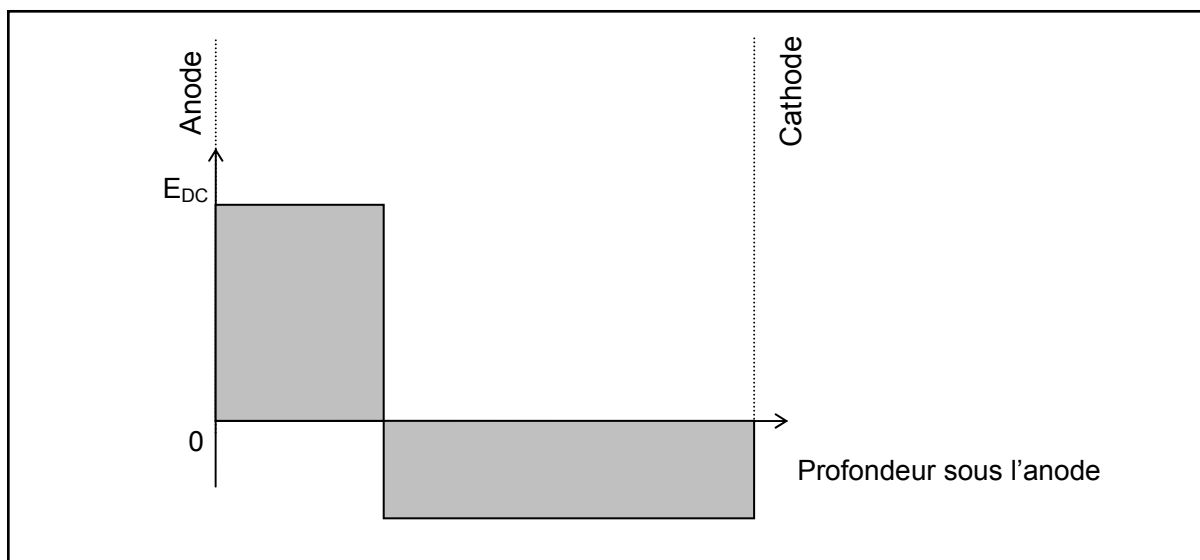


Figure III.46. : Schéma de la distribution spatiale du champ électrique après la polarisation d'un verre 2SG-10%Sb durant 30 min à 310°C

2.4. Verre SG

2.4.1. Résultats préliminaires

Un premier essai de polarisation du verre SG nous a permis de mettre en évidence un comportement très similaire au comportement observé dans le cas de la polarisation thermique du verre 2SG-10%Sb. La mesure du courant total aux bornes de l'échantillon au cours du traitement de polarisation s'est montrée également semblable au comportement observé dans les verres de silice (figure III.47.) et nous a indiqué que la création d'une charge d'espace s'était probablement produite dès les premières minutes de polarisation.

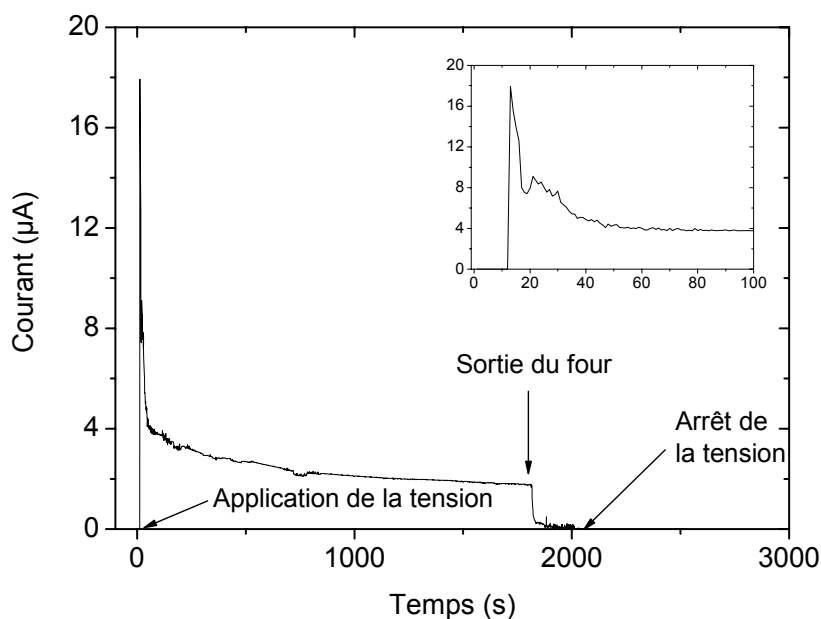


Figure III.47. : Courbe de courant total enregistré aux bornes d'un échantillon de verre SG de 1 mm d'épaisseur au cours du traitement de polarisation (30 min, 270°C, 5 kV)

Comme dans le cas du verre 2SG-10%Sb, une décroissance rapide du courant quelques minutes après l'application de la tension, attribuée à la migration des ions Na^+ , est observée. La présence de surmodulations sur l'enregistrement des franges de Maker (figure III.48.) s'est également montrée très comparable aux résultats obtenus dans les verres 2SG-10%Sb.

Nous supposons que l'apparition de surmodulations est due à la présence d'une zone non linéaire située sous la surface anodique d'une épaisseur très supérieure à la longueur de cohérence du verre ($L_c = 17,0 \mu\text{m}$).

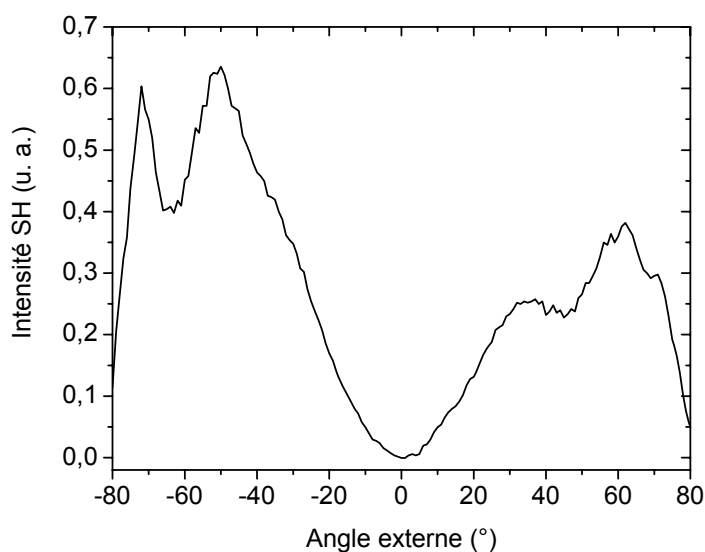


Figure III.48. : Enregistrement des franges de Maker pour un verre SG polarisé 30 min à 270°C sous 5 kV

2.4.2. Effet de la température

2.4.2.1. Conditions expérimentales

Une large gamme de températures de polarisation a été testée : de 140 à 310°C.

Nous avons fixé les paramètres suivants :

- ✓ durée de thermalisation : 1h30
- ✓ temps de poling : 30 min

L'intensité du champ appliqué a été fixée à 5 kV pour les polarisations réalisées de 310 à 200°C, à 4 kV pour les polarisations réalisées à 170 et 140°C.

2.4.2.2. Franges de Maker

Les résultats de l'enregistrement des franges de Maker sont donnés dans la figure III.49..

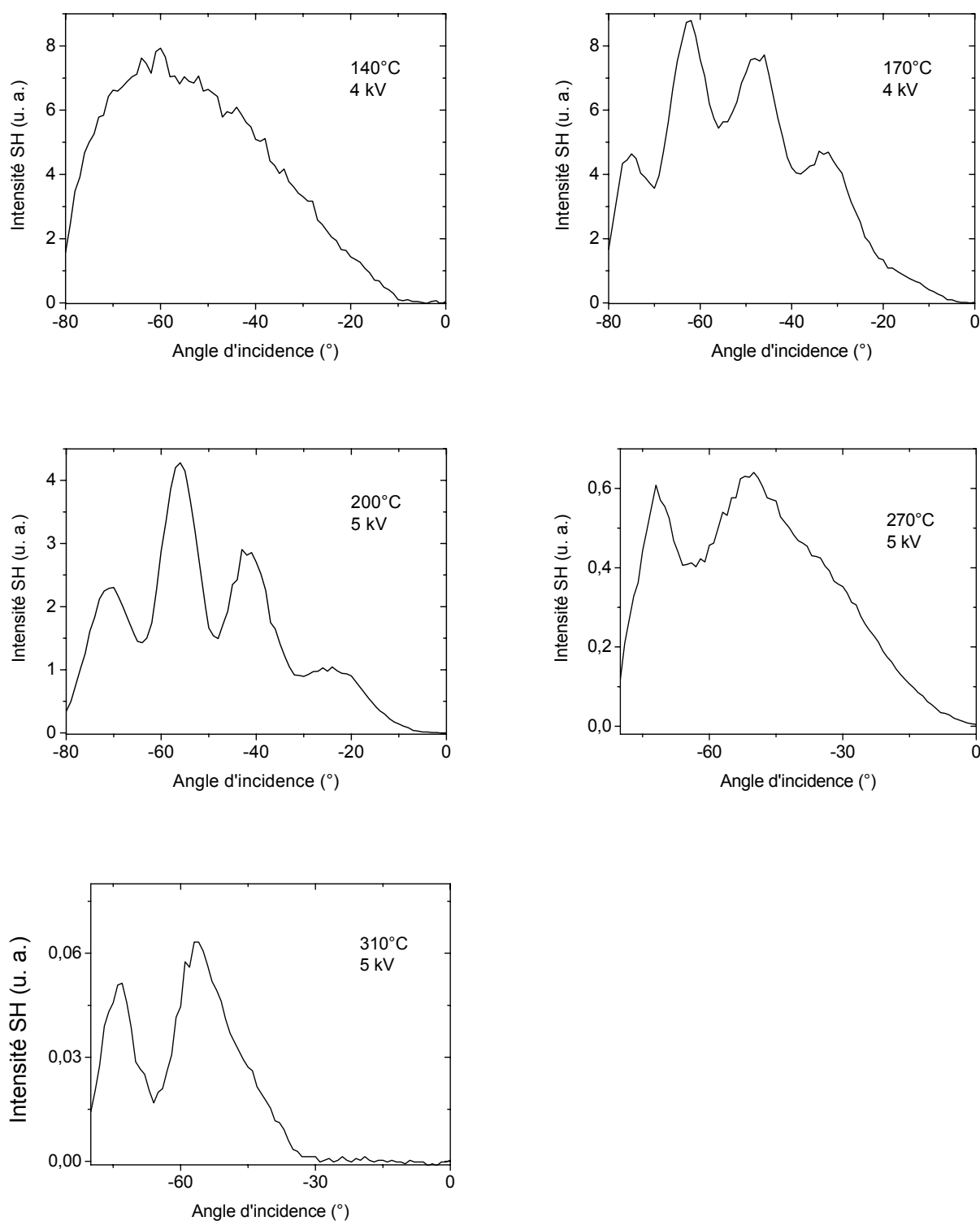


Figure III.49. : Enregistrement des franges de Maker pour cinq échantillons de verre SG polarisés à différentes températures pendant 30min sous 4 ou 5kV

Nous avons décrit ici les premiers résultats de GSH après un traitement de polarisation thermique dans le verre SG. Au vu des premiers résultats que nous avons obtenus, nous

pouvons raisonnablement penser que l'origine de la non linéarité dans ce verre est identique à celle observée dans le verre 2SG-10%Sb. Le mécanisme repose donc vraisemblablement sur une migration d'entités positivement chargées vers la cathode au cours du traitement de polarisation thermique. De plus amples études, notamment une analyse SIMS en profondeur de la surface anodique, sont envisagées afin de confirmer cette hypothèse.

La possibilité d'induire une susceptibilité non linéaire d'ordre deux dans des verres de chalcogénures a été montrée dans quatre systèmes vitreux. Nous avons pu observer deux mécanismes de polarisation thermique différents. Dans les cas des verres des systèmes Ge-S et Ge-Sb-S, nous avons observé un comportement des matériaux sous l'effet d'un champ électrique extérieur relativement proche du comportement des verres de silice. La migration d'ions mobiles comme les ions Na^+ vers la cathode provoque la formation d'une zone déplétée chargée négativement sous la surface anodique. Un champ électrostatique est ainsi induit et peut alors donner naissance à une non linéarité d'ordre deux par interaction avec la susceptibilité d'ordre trois du matériau. Des mécanismes de neutralisation partielle par migration lente d'un deuxième porteur de charges (H^+ , K^+) ou par éjection d'électrons liée à la formation de défauts sont envisagés afin d'expliquer l'élargissement de la région non linéaire ainsi que la baisse de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux lorsque la température et/ou le temps de polarisation augmentent.

Dans le cas des verres des systèmes Ge-Ga-S et Ge-Ga-Sb-S, un tout autre comportement est observé. Il est vraisemblable qu'au cours de la polarisation de ces deux verres, les électrodes ne soient plus bloquantes et que les matériaux deviennent alors conducteurs. La création d'une charge d'espace par migration des espèces ioniques est alors difficile et la zone non linéaire se crée sous la surface anodique par accumulation de charges négatives, probablement par accumulation d'électrons associés aux défauts chargés formés et piégés lors de la trempe de l'échantillon par une diminution brutale de la conductivité. Cette accumulation de charges négatives donne naissance à un champ électrostatique E_{DC} , comparable à celui créé dans le cas des verres Ge(-Sb)-S.

La différence de comportement entre les matériaux que nous avons étudiés est attribuée à leur conductivité électrique, directement reliée à la présence de gallium dans le verre. Les conductivités électriques à 170°C sont en effet d'environ $7 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le verre SG et $30 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le verre 2SG-10%Sb [27], alors qu'elle est de l'ordre de $10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour un verre $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$ [28]. Le caractère « conducteur » des verres des systèmes Ge-Ga(-Sb)-S rend sans doute inopérante la création d'une charge d'espace par migration ionique. Le mécanisme proposé pour expliquer la formation d'un champ électrostatique repose alors essentiellement sur un phénomène électronique, dont la relaxation sera

beaucoup plus rapide que dans le cas d'une migration d'ions. La conductivité de nos matériaux que nous pouvons classer de la façon suivante :

$$\sigma(\text{SG}) < \sigma(\text{2SG-10\%Sb}) < \sigma(\text{S2G-5\%Ga}) < \sigma(\text{2S2G})$$

est vraisemblablement également responsable de la stabilité des signaux SH au cours du temps. La circulation des électrons notamment provoquée par la photoexcitation du matériau favorise en effet les mécanismes de recombinaison des défauts chargés aboutissant à la neutralisation de la charge d'espace et provoquant la relaxation du phénomène. Une mesure plus précise de la conductivité électrique est en cours de réalisation dans le but de confirmer cette hypothèse.

Finalement, l'énergie de la bande interdite reste également un paramètre critique pour la relaxation du phénomène de GSH dans les verres de chalcogénures. Les verres dont les longueurs d'onde de coupure sont déplacées vers les courtes longueurs d'onde présenteront a priori des signaux SH d'une meilleure stabilité temporelle. Le verre SG apparaît donc comme le candidat idéal à la GSH après un traitement de polarisation thermique. Cependant, sa synthèse est délicate et il est susceptible de cristalliser lors de sa mise en forme. Le verre 2SG-10%Sb apporte donc le meilleur compromis entre la valeur de la susceptibilité non linéaire, la stabilité du signal et la facilité de mise en forme en vue d'un développement de dispositif optique sous forme fibré. Dans le cas du développement d'un dispositif planaire, la composition SG reste la plus intéressante.

CONCLUSION

Après optimisation des conditions expérimentales, l'ensemble des verres de sulfures que nous avons étudiée dans le cadre de cette thèse présente des susceptibilités non linéaires d'ordre deux comprises entre 1 et 10 pm/V après un traitement de polarisation thermique. Une valeur de cette susceptibilité $\chi^{(2)}$ maximale d'environ 10,4 pm/V a été mesurée dans un verre de chalcogénures du système Ge-Sb-S après le traitement de polarisation. Ces valeurs élevées de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux, jamais mesurées auparavant dans un verre polarisé thermiquement, sont attribuées à la valeur importante de la susceptibilité d'ordre trois dans les verres de chalcogénures. Il est apparu que les meilleurs matériaux pour la GSH après un traitement de polarisation thermique devaient présenter la conductivité la plus faible possible et une longueur d'onde de coupure déplacée vers les courtes longueurs d'onde. La mise en forme de ces matériaux sous forme de fibre et de couche mince est possible et montre bien que ces verres sont adaptés pour des applications dans le domaine des télécommunications.

Une étude structurale systématique de ces verres a été réalisée par spectroscopie de diffusion Raman. Cette étude a pu montrer que le réseau de ces matériaux essentiellement covalents était formé d'entités tétraédriques $[\text{GeS}_4]$ et/ou $[\text{GaS}_4]$ et/ou d'entités pyramidales $[\text{SbS}_3]$. La structure ainsi décrite présente alors un fort caractère tridimensionnel. L'évolution des autres propriétés physiques comme la température de transition vitreuse ou le coefficient de dilatation en fonction de la nature de chaque verre est en bon accord avec cette analyse. Cependant, aucune relation directe entre la structure du matériau et sa réponse optique non linéaire n'a pu être clairement établie. Il apparaît alors que l'origine de la génération de second harmonique dans ces verres de sulfures soit associée à la présence d'impuretés chimiques et intimement liée à leur structure électronique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Troles, Thèse de l'Université de Rennes 1 (2002)
- [2] M. Frumar, H. Ticha, M. Bures, L. Koudelka, Z. Chem. 15 (1974) 199
- [3] Z. Boncheva-Mladenova, Z.C. Ivanova, Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic. '78" (1978) 103
- [4] Y. Guimont, Thèse de l'Université de Rennes 1 (1999)
- [5] J. Le Person, Thèse de l'Université de Rennes 1 (2004)
- [6] V. Nazabal, P. Nemec, J. Jedelsky, C. Duverger, J. Le Person, J.-L. Adam, M Frumar, SPIE, 5451 (2004) 543
- [7] L. Koudelka, M. Frumar, M. Pisarcik, J. Non Cryst. Solids 41 (1980) 171
- [8] C. Julien, S. Barnier, M Massot, N Chbani, X. Cai, A.M. Loireau-Lozach, M. Guittard, Mat. Sci. Eng. B 22 (1994) 191
- [9] G. Fonteneau, Mater.Res. Bull. 19 (1984) 685
- [10] G.E. Devyatykh, M.F. Churbanov, I.V. Scripachev, E.M. Dianov, V.G. Plotnichenko, Int. J. Optoelectron. 7 (1992) 237
- [11] Y. Kawamoto, S. Tsuchihashi, J. Am. Ceram. Soc. 54 (1971) 113
- [12] B. Bureau, J. Troles, M. Le Floch, P. Guenot, F. Smektala, J. Lucas, J. Non Cryst. Solids 319 (2003) 145
- [13] A.T. Ward, J. Phys. Chem 72 (1968) 4133
- [14] G. Luvosky, F.L. Galeener, R.C. Keezer, R.H. Geils, H.A. Six, Phys. Rev. B 10 (1974) 5134
- [15] P. Boolchand, J. Grosthaus, M. Tenhover, M.A. Hazle, R.K. Grasseli, Phys. Rev. B 33 (1986) 5421
- [16] M.P. Fontana, B. Rosi, Z. Ivanova, N. Kirov, Philos. Mag. B 56 (1987) 507
- [17] K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, Opt. Lett. 25 (2000) 251
- [18] W. Margulis, F. Laurell, Opt. Lett. 21 (1996) 1786
- [19] A. Kudlinski, Y. Quiquempois, M. Lelek, H. Zeghlache, G. Martinelli, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 3623
- [20] N. Mukherjee, R.A. Myers, S.R.J. Brueck, J. Opt. Soc. Am. B 11 (1994) 665
- [21] M.A. Popescu, Non Crystalline Chalcogenides ((Kluwer Academic Publisher) 2000
- [22] F.C. Garcia, I.C.S. Carvalho, E. Hering, W. Margulis, B. Lesche, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 3252
- [23] A. Kudlinski, Y. Quiquempois, M. Lelek, H. Zeghlache, G. Martinelli, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 3623
- [24] T.G. Alley, S.R.J. Brueck, M. Wiedenbenck, J. App. Phys. 86 (1999) 6634
- [25] A. Kudlinski, Y. Quiquempois, G. Martinelli, Opt. Lett. 30 (2005) 1039
- [26] Y. Quiquempois, A. Kudlinski, G. Martinelli, J. Opt. Soc. Am. B 22 (2005) 598
- [27] H. Ticha, L. Tichy, N. Rysava, A. Triska, J. Non Cryst. Solids 74 (1985) 37
- [28] J. Kaluzny, D. Lezal, T. Kozik, M. Kubliha, E. Mariani, Ceram.-Silikaty 43 (1999) 107

CHAPITRE IV

Les vitrocéramiques

INTRODUCTION

Les vitrocéramiques sont définies comme des matériaux vitreux présentant des particules cristallisées de taille nano- ou micrométrique. L'introduction ou la génération d'une phase cristalline dans une matrice vitreuse peut alors exalter des propriétés déjà existantes dans le verre, des propriétés optiques par exemple, ou bien peut donner naissance à des caractéristiques propres aux cristaux. Récemment, l'attention s'est essentiellement portée sur les vitrocéramiques transparentes dans le but de les utiliser dans les dispositifs optiques. Plus particulièrement, la possibilité d'induire des propriétés optiques non linéaires du deuxième ordre a été montrée dans de nombreuses vitrocéramiques présentant des cristaux non linéaires. Kao *et al.* ont montré pour la première fois qu'il était possible de contrôler la cristallisation d'un verre du système $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ et de précipiter des particules du composé $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ nanométriques fortement non linéaires [1].

Les vitrocéramiques à base de chalcogénures présentent un intérêt certain compte tenu de l'aspect transitoire de la non linéarité du second ordre dans les verres après un traitement de polarisation thermique. En effet, les propriétés optiques non linéaires peuvent exister intrinsèquement par la présence de particules non linéaires dans la matrice vitreuse et par conséquent sont permanentes. Très récemment, la possibilité de fabriquer des vitrocéramiques à base de chalcogénures par traitement thermique a déjà été montrée à partir d'un verre du système Ge-Sb-S . L'introduction de 10% molaire de chlorure de césium (CsCl) a en effet permis de synthétiser des vitrocéramiques transparentes présentant une cristallisation volumique de particules d'une taille de l'ordre de 100 nm [2].

Nous avons choisi d'introduire du cadmium dans le verre $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ dans le but d'y précipiter des particules de sulfure de cadmium (CdS), fortement non linéaires ($\chi_{333}^{(2)} = 88 \text{ pm/V}$ [3]). La précipitation de particules de CdS sans orientation préférentielle par traitement thermique a déjà été réalisées dans des verres d'oxydes et des signaux de second harmonique (SH) ont pu être enregistrés ($I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{quartz}) = 0,015$ [4]). De plus, la possibilité d'introduire une large quantité de cadmium dans les verres de chalcogénures – jusqu'à 30% molaire - a été montrée par plusieurs équipes dans les verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ [5,6] et du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdCl}_2$ [7].

PARTIE A

Vitrocéramiques à base de Ge-Sb-S

1. Optimisation et caractérisation du verre de base

1.1. Synthèse du verre de base

1.1.1. Optimisation de la composition du verre de base

La matrice vitreuse choisie pour générer la croissance de cristaux est le système ternaire Ge-Sb-S, déjà décrit dans le chapitre III. Plus particulièrement, la composition $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ – que nous appellerons « 2SG-10%Sb » par la suite en accord avec le chapitre III – a été choisie comme matrice d'accueil pour sa stabilité vis-à-vis de la cristallisation. Les premiers essais de synthèse du verre de base nous ont montré qu'il n'était pas possible d'introduire plus de 1% molaire de cadmium dans le verre 2SG-10%Sb. Au-delà de ce pourcentage, une cristallisation incontrôlable est observée lors de la trempe. Une telle différence par rapport aux valeurs reportées dans la littérature peut s'expliquer de deux manières. Tout d'abord l'application potentielle de nos matériaux étant leur utilisation dans des dispositifs optiques, notre premier objectif était de synthétiser un verre de base massif de plusieurs dizaines de grammes. Les conditions de synthèse, notamment la masse du mélange ainsi que la nature de la trempe (air, eau, eau glacée) peuvent en partie expliquer cette différence notable. De plus, la nature de la matrice vitreuse d'accueil Ge-Sb-S pourrait également être responsable de cette mauvaise stabilité thermique comparativement à la matrice Ge-Ga-S. La synthèse du verre $90\text{GeS}_2\text{-}5\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}5\text{CdS}$ dans les mêmes conditions a cependant entraîné une cristallisation incontrôlée du bain fondu lors de la trempe.

Nous avons choisi le verre 2SG-10%Sb comme matrice d'accueil. Cette composition a été optimisée dans le but d'obtenir un dopage maximal de cadmium. Plusieurs compositions proches de la composition 2SG-10%Sb ont ainsi été synthétisées et la composition $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{11}\text{S}_{65}\text{Cd}_1$ a été choisie pour sa stabilité thermique (absence de particules diffusantes avant le processus de céramisation) et pour sa longueur d'onde de coupure la plus courte possible (tableau IV.1.).

	$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_7\text{S}_{67}\text{Cd}_1$	$\text{Ge}_{23}\text{Sb}_9\text{S}_{67}\text{Cd}_1$	$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{11}\text{S}_{63}\text{Cd}_1$	$\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{11}\text{S}_{65}\text{Cd}_1$
Présence de particules diffusantes	Oui	Oui	Non	Non
λ_c (nm)			535	615

Tableau IV.1. : Caractéristiques thermique et optique de quatre verres du système Ge-Sb-S-Cd

1.1.2. Synthèse du verre du système Ge-Sb-S

La fabrication de vitrocéramiques nécessite un verre de base de grande pureté afin d'éviter une nucléation hétérogène. La synthèse s'est donc faite en plusieurs étapes. Le verre du

système Ge-Sb-S a été synthétisé à partir d'éléments de haute pureté (99,999%). Comme dans le cas de la synthèse de verres de chalc-halogénures et de sulfures étudiés dans les chapitres II et III, le soufre commercial a été séché avant synthèse par chauffage à 125°C sous vide dynamique pendant douze heures. Le germanium a été cassé juste avant la synthèse afin de limiter l'oxydation de sa surface. L'antimoine n'a subi quant à lui aucune purification supplémentaire.

Malgré les précautions prises lors de la synthèse et la pureté des éléments de départ, le germanium et l'antimoine peuvent présenter une légère oxydation de surface. Quelques grains de magnésium ont alors été ajoutés au mélange afin de capter l'oxygène éventuellement présent dans les produits de départ. Le magnésium, ajouté aux réactifs lors de la synthèse du verre $\text{Ge}_{23,2}\text{Sb}_{11,1}\text{S}_{65,7}$, peut réagir avec l'oxygène pour former le composé MgO . Cet oxyde est ensuite éliminé lors de la distillation du verre. Notons que les grains ont été préalablement trempés quelques secondes dans un mélange d'acide chlorhydrique et acide nitrique dilué puis rincés à l'éthanol absolu. Cette étape permet d'éliminer la surface oxydée du magnésium et permet d'améliorer son pouvoir de capteur d'oxygène.

Les réactifs (Ge, Sb, S et Mg) sont alors introduits ensemble dans un tube réactionnel de silice droit. Le verre $\text{Ge}_{23,2}\text{Sb}_{11,1}\text{S}_{65,7}$ a finalement été obtenu par fusion et homogénéisation des produits de départ à 850°C. Un barreau de verre de 150 g de verre peut être obtenu en refroidissant le tube réactionnel de silice à l'air comprimé de 850 à 20°C.

1.1.3. Addition de cadmium et purification du verre de base

Le cadmium est ajouté au verre précédemment synthétisé afin d'obtenir la composition $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{11}\text{S}_{65}\text{Cd}_1$. Un montage à deux filtres (figure IV.1.) permettant deux distillations successives a été utilisé : l'un des filtres est utilisé pour la distillation du verre $\text{Ge}_{23,2}\text{Sb}_{11,1}\text{S}_{65,7}$, l'autre pour la distillation du cadmium. Une distillation unique du verre $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{11}\text{S}_{65}\text{Cd}_1$ n'est pas possible car il se forme dans le filtre des composés très stables tels que les composés CdS ou Cd_4GeS_6 . Les tensions de vapeur de ces produits sont alors trop faibles à nos températures de travail pour permettre leur distillation.

Après l'introduction du cadmium et du verre $\text{Ge}_{23,2}\text{Sb}_{11,1}\text{S}_{65,7}$ respectivement dans les filtres 1 et 2, le montage de silice est pompé sous vide (10^{-5} mBar) pendant quatre heures. La partie « filtres- tube réactionnel » est finalement isolée en scellant le montage aux niveaux « 1 » et « 2 ».

Le cadmium est distillé après une heure à 600°C. Ceci permet d'éliminer les oxydes CdO_{1-x} moins volatiles que le métal lui-même. A cette température, la pression de vapeur du cadmium est en effet d'environ 100 mBar alors que celle de son oxyde CdO est inférieure à 10^{-3} mBar. Le filtre 1 est introduit dans la zone chaude du four de distillation, le tube

réactionnel et le filtre 2 dans la partie froide. Le cadmium se dépose sur les parois du tube de silice alors que les oxydes sont piégés dans le filtre 1. Le tube réactionnel est scellé au niveau « 3 » après cette première distillation.

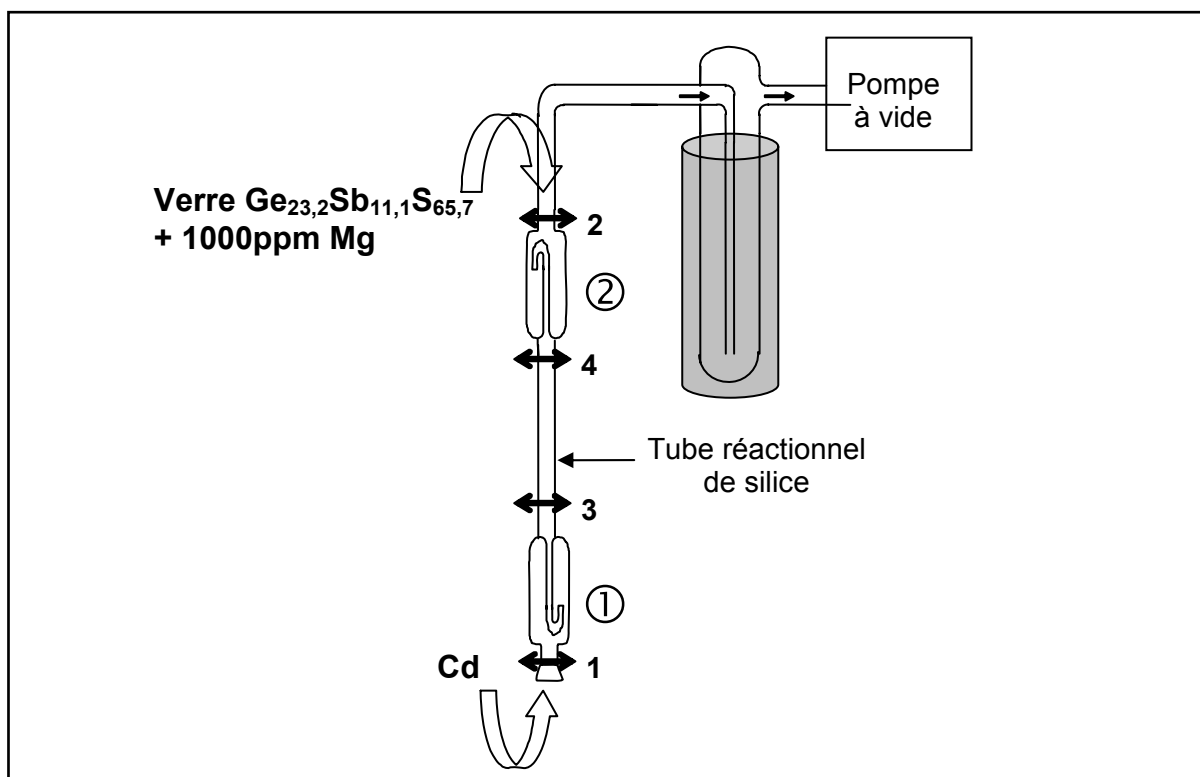


Figure IV.1. : Schéma du montage réactionnel utilisé pour la synthèse du verre $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{11}\text{S}_{65}\text{Cd}_1$

Le verre est distillé après trois heures à 900°C . L'oxyde de magnésium MgO formé lors de la synthèse du verre est ainsi éliminé. En effet, sa pression de vapeur à cette température est négligeable. Le filtre 2 est introduit dans la partie chaude du four de distillation et le tube réactionnel dans la partie froide. Le verre s'évapore dans le filtre 2 et se condense dans le tube réactionnel avec le cadmium purifié. Une poudre blanche est recueillie à la fin de la distillation dans le filtre 2, il s'agit vraisemblablement l'oxyde de magnésium. Le montage est finalement scellé au niveau « 4 ».

Le tube réactionnel final est introduit dans un four basculant préchauffé à la température d'homogénéisation $T = 850^\circ\text{C}$. Le mélange est homogénéisé à cette température pendant dix heures puis le tube réactionnel est rapidement refroidi dans l'eau (50°C/s) dans le but d'éviter toute cristallisation non contrôlée. Le verre $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{11}\text{S}_{65}\text{Cd}_1$, que nous appellerons par la suite 2SG-1%Cd ainsi formé est recuit à 300°C pendant 30 min afin de minimiser les contraintes mécaniques provoquées lors de la trempe, puis refroidi lentement jusqu'à la température ambiante. Un barreau de 60 g de verre est ainsi obtenu avec un diamètre de 16 mm.

1.2. Caractérisation du matériau

1.2.1. Diffraction des rayons X

Comme le montre la figure IV.2., le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) enregistré à partir d'une poudre de verre 2SG-1% Cd ne présente pas de pics de diffraction. Le matériau est donc amorphe et ne présente a priori pas de signe de cristallisation avant le processus de céramisation.

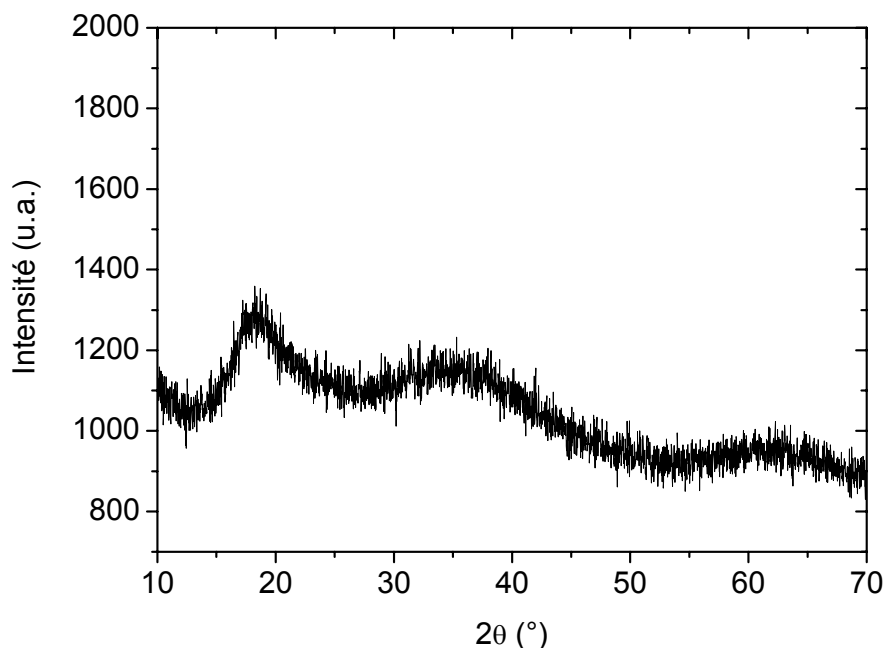


Figure IV.2. : Diagramme de diffraction des rayons X du verre 2SG-1% Cd avant le processus de céramisation

1.2.2. Analyse calorimétrique différentielle

La température de transition vitreuse T_g et la température de cristallisation T_x du verre 2SG-1% Cd ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Les analyses ont été réalisées à partir d'une poudre de verre afin d'augmenter la sensibilité de l'analyse. Une masse de l'ordre de 20 mg de verre a été chauffée jusqu'à 450°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. La précision de l'analyse en température est de l'ordre de $\pm 2^\circ\text{C}$. Les résultats de l'analyse sont représentés sur la figure IV.3..

Le verre de base présente une température de transition vitreuse T_g à 303°C et un léger pic exothermique débutant à 380°C, correspondant vraisemblablement à la cristallisation d'une phase dans le matériau.

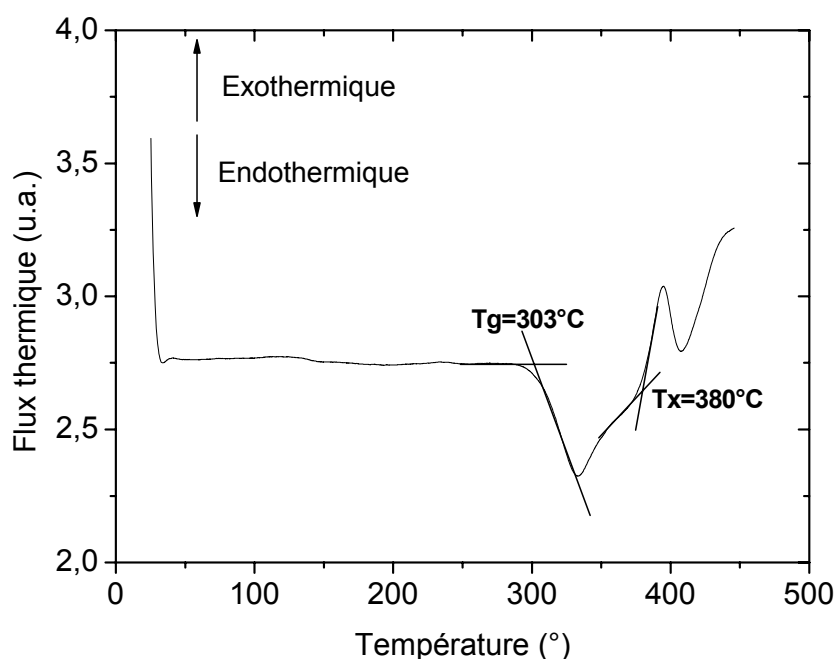


Figure IV.3. : Analyse calorimétrique différentielle du verre SG-1%Cd

1.2.3. Analyse chimique

Un dosage du verre 2SG-1%Cd a été réalisé par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Les résultats de l'analyse sont donnés dans le tableau IV.2..

Composition	Ge (%at)		Sb (%at)		S (%at)		Cd (%at)	
	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
2GS-1%Cd	24,2	23,0	11,8	11,0	63,0	65,0	1,0	1,0

Tableau IV.2. : Composition chimiques du verre 2SG-1%Cd obtenue par analyse EDS

On observe un léger déficit de soufre dans la composition réelle (Exp.) mesurée par l'analyse EDS par rapport à la composition nominale (Cal.). Ce phénomène déjà observé lors du dosage des verres de chalc-halogénures et de sulfures dans les chapitres II et III peut être attribué à la forte tension de vapeur du soufre à la température de trempe.

1.2.4. Transmission optique

Le spectre de transmission du verre 2SG-1%Cd a été enregistré dans les domaines visible-proche infrarouge (Spectromètre double faisceau, Varian Cary 5) et infrarouge

(Spectromètre à transformée de Fourier, Brucker) à partir d'un échantillon de 1 mm d'épaisseur. Il est représenté sur la figure IV.4..

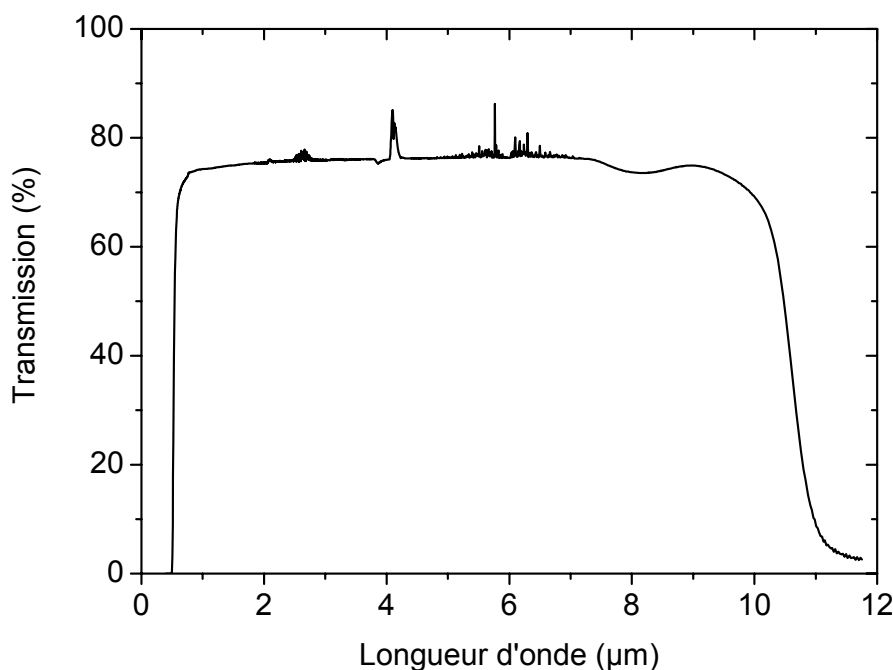


Figure IV.4. : Spectre de transmission du verre 2SG-1%Cd

Le spectre de transmission du verre 2SG-1%Cd est limité aux grandes longueurs d'ondes par l'absorption multiphonon, associée aux vibrations des liaisons Ge-S du réseau. Pour un échantillon de 1 mm, la limite de transparence du verre dans le domaine infrarouge se situe à environ 11 μm associée à l'absorption multiphonon.

La transparence du verre est limitée dans le domaine visible par l'absorption due aux transitions électroniques de la bande de valence à la bande de conduction. La longueur d'onde de coupure du verre 2SG-1%Cd se situe à 535 nm pour un coefficient d'absorption de 10 cm^{-1} et son énergie associée est de 2,32 eV.

2. Céramisation du verre 2SG-1% Cd

2.1. Considération thermodynamique

La cristallisation d'un verre sous l'effet de la température peut être décrite à l'aide de la figure IV.5.. On peut y différencier trois zones :

- ✓ zone ① : C'est un état métastable. Seule la nucléation se produit, la croissance des cristaux est négligeable.
- ✓ zone ② : C'est un état instable. La nucléation et la croissance cristalline se produisent simultanément, la cristallisation du verre est favorisée.
- ✓ zone ③ : C'est également un état métastable. Seule la croissance peut se produire, la cristallisation est alors impossible s'il n'y a pas eu nucléation auparavant.

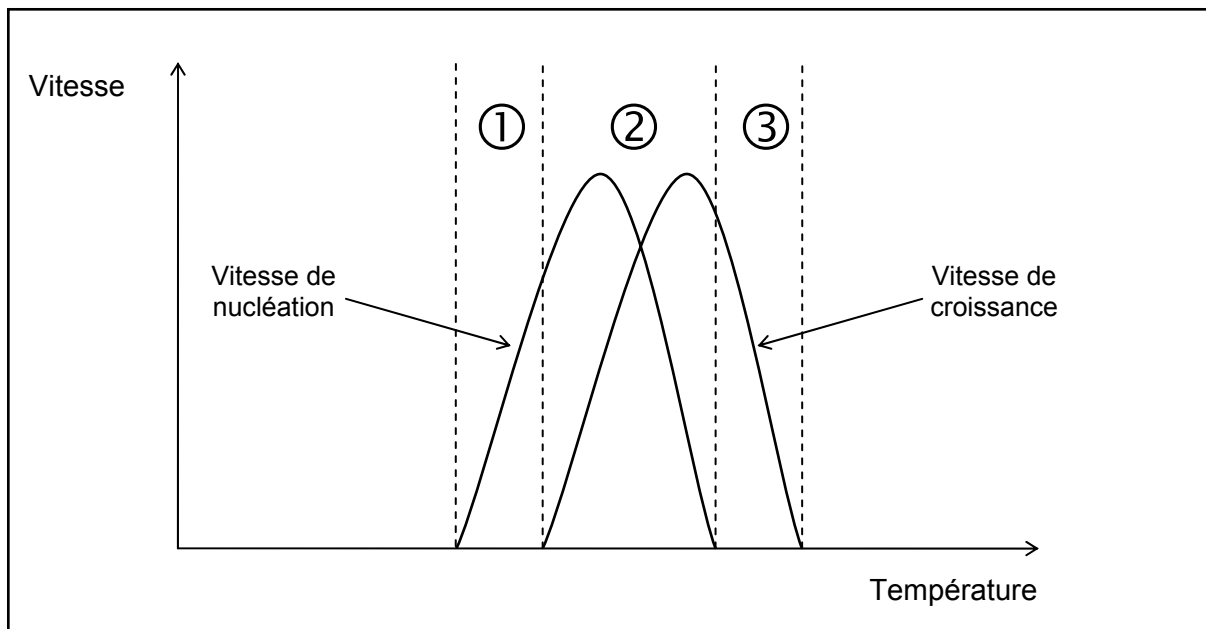


Figure IV.5. : Schéma représentant les vitesses de nucléation et de croissance cristalline en fonction de la température

La céramisation consiste à générer des cristaux dans un verre tout en contrôlant sa cristallinité pour qu'il reste transparent. Un moyen efficace consiste à faire cristalliser des particules d'une taille nanométrique en grande quantité. Il est alors nécessaire de privilégier la nucléation au détriment de la croissance cristalline. Il existe deux processus de céramisation classiques :

- ✓ Processus à une étape : la température de céramisation se situe dans la zone ②, la nucléation et la croissance se produisent simultanément. La température doit être optimisée pour favoriser une nucléation importante et une croissance lente.

- ✓ Processus à deux étapes : un premier palier est effectué à une température située dans la zone ①, ceci permet de générer une grande quantité de nuclei dans la matrice vitreuse. Un deuxième palier est effectué à une température située dans la zone ③. Ceci permet que les cristaux grandissent tous à la même vitesse. Ce processus permet d'obtenir la cristallisation de particules de taille homogène.

Un dernier processus plus original consiste à chauffer lentement, typiquement à une vitesse de 1°C/min, le verre à une température comprise entre sa température de transition vitreuse et sa température de cristallisation. Cette technique permet de s'affranchir de la détermination, parfois délicate, des températures de nucléation et de croissance. Elle pose cependant le problème d'une croissance cristalline difficilement contrôlable.

2.2. Détermination expérimentale des conditions optimales de céramisation

2.2.1. Conditions expérimentales

La détermination des températures de nucléation et de croissance est délicate et nécessite une étude thermodynamique du matériau poussée. Par conséquent et par souci de simplicité, nous avons donc choisi de céramiser le verre 2SG-1%Cd suivant le processus de céramisation composé d'une seule étape.

Les échantillons ont été placés à l'air dans un four ventilé, la ventilation permettant de maintenir une température homogène dans tout le volume du four, et recuits sur une large gamme de température, au-dessus de T_g , de 340 à 400°C durant des périodes de quelques heures et pouvant atteindre jusqu'à plusieurs semaines. Les échantillons ont été polis après le processus de céramisation afin d'éliminer la surface oxydée durant la chauffe.

Il apparaît tout d'abord que la céramisation induit une cristallisation volumique du verre 2SG-1%Cd. La génération de particules dans le verre est suivie grâce à l'enregistrement de son spectre de transmission dans le domaine visible. Il est en effet bien connu que la présence de cristaux dans un verre provoque une diminution de la transmission de l'échantillon par diffusion et que celle-ci est directement liée à la taille des particules [8].

La figure IV.6. montre les courbes de transmission dans le domaine visible des vitrocéramiques obtenues après le traitement thermique isotherme du verre 2SG-1%Cd à différentes températures. On observe bien une diminution de la transmission liée aux pertes par diffusion, preuve de la génération de cristaux dans la matrice vitreuse.

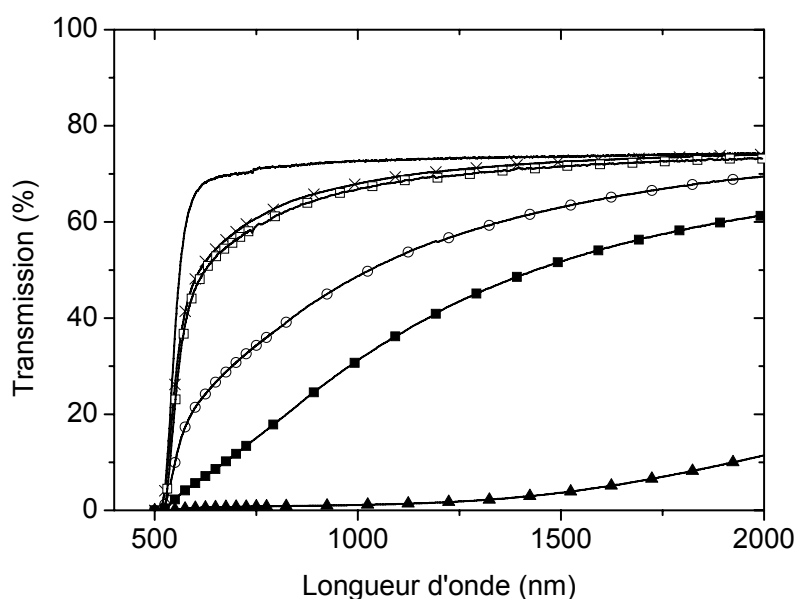


Figure IV.6. : Spectre de transmission vis-PIR du verre 2SG-1%Cd non recuit (ligne continue), recuit 620 h à 340°C (X), 72 h à 370°C (■), 48 h à 380°C (▲), 22 h à 390°C (○) et 12 h à 400°C(□)

2.2.2. Reproductibilité

Nous avons testé la reproductibilité du processus de céramisation proposé en étudiant la transmission optique dans le domaine visible de deux échantillons issus de deux synthèses différentes et recuits dans les mêmes conditions. La transmission de deux verres 2SG-1%Cd recuits 12 h à 400°C de 1 mm d'épaisseur est représentée dans la figure IV.7..

Compte tenu des incertitudes liées à l'expérience et à l'instrumentation, on peut négliger la différence observée sur les spectres de transmission de deux échantillons. Le processus de céramisation constitué d'un palier isotherme à une température supérieure à T_g est une technique reproductible permettant de fabriquer des vitrocéramiques à base de chalcogénures.

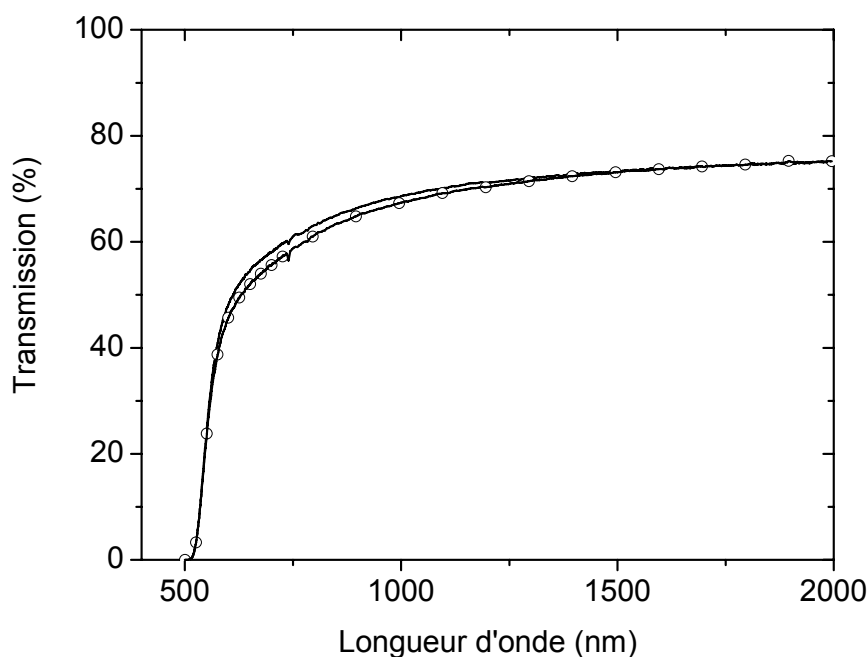


Figure IV.7. : Spectre de transmission vis-PIR de deux verres 2SG-1%Cd issus de deux synthèses différentes recuits 12 h à 400°C

2.3. Détermination de la phase cristalline

2.3.1. Analyses par diffraction des rayons X (DRX)

Ces analyses DRX en fonction de la température ont été réalisées à l'ICMCB (Bordeaux) en collaboration avec Stanislas Pechev à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro en géométrie Bragg-Brentano et d'un four Anton Paar HTK12 à creuset en alumine. La longueur d'onde du rayonnement utilisé était celle du doublet $K\alpha_1/K\alpha_2$ d'une anticathode Co ($\lambda = 1,7905 \text{ \AA}$).

2.3.1.1. Mode isotherme

Le verre 2SG-1%Cd a été broyé en poudre et introduit dans l'appareillage DRX. Pour cette étude isotherme, la température de l'échantillon a été portée à 380°C à la vitesse de 2°C/min. Dix acquisitions successives ont été réalisées à cette température sous flux d'azote. Chaque acquisition a duré cinq heures.

Les résultats de la diffraction des rayons X du verre 2SG-1%Cd en mode isotherme à 380°C sont donnés dans la figure IV.8..

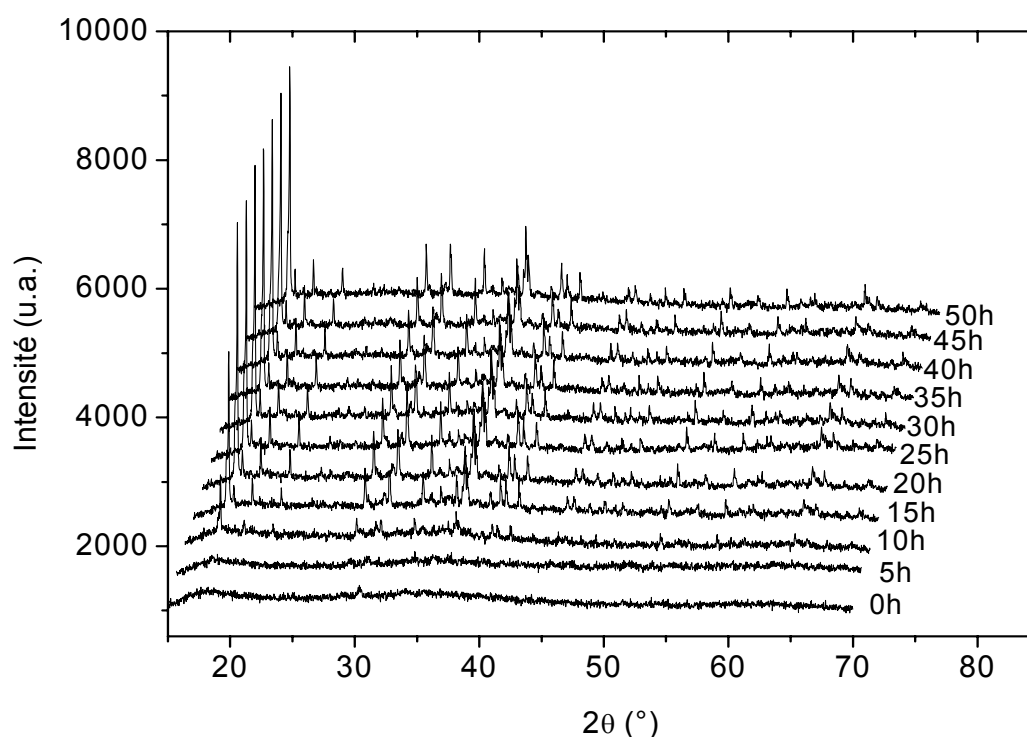


Figure IV.8. : Diagramme DR X du verre 2SG-1%Cd en mode isotherme à 380°C

On observe une cristallisation de l'échantillon dès les dix premières heures du recuit à 380°C. Il apparaît sur ce diagramme que la principale phase cristallisée dans le verre 2SG-1%Cd après un recuit de 50 h à 380°C est la phase β -GeS₂ (orthorhombique). Quelques pics non interprétés par cette phase peuvent être attribués à la présence éventuelle d'une phase allotropique α -GeS₂ (monoclinique) et de la phase Cd₄GeS₆.

2.3.1.2. Mode non isotherme

Comme dans le cas de l'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X en mode isotherme, le verre 2SG-1%Cd a été broyé en poudre et les enregistrements ont été effectués sous flux d'azote. Un premier diagramme a été enregistré à température ambiante puis l'échantillon a été porté à une température de 260°C à la vitesse de 2°C/min. A partir de cette température, une acquisition a été réalisée tous les vingt degrés (montée en température à la vitesse de 4°C/min) durant quatre heures et trente minutes. Un palier de trente minutes a précédé tout enregistrement à une nouvelle température afin de thermaliser la poudre à cette température.

Les résultats de la diffraction des rayons X du verre 2SG-1%Cd en mode non isotherme sont donnés dans la figure IV.9..

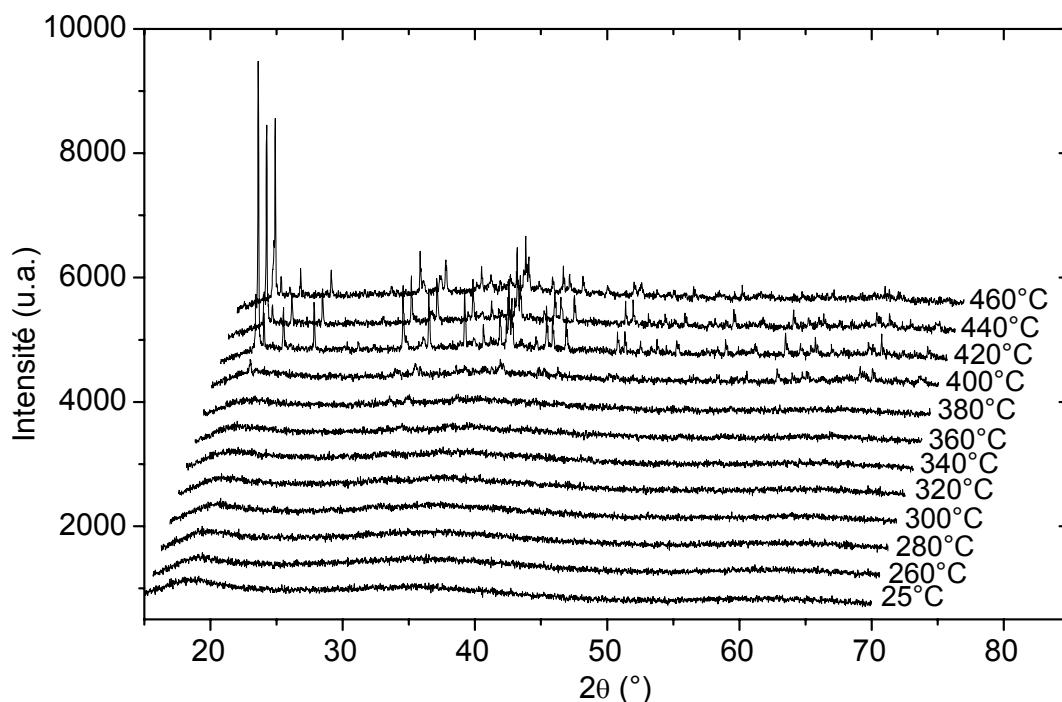


Figure IV.9. : Diagramme de DRX du verre 2SG-1%Cd en mode non isotherme

Dans ces conditions, la cristallisation de l'échantillon est observée pour une température supérieure ou égale à 400°C. La principale phase cristallisée reste la phase β -GeS₂ comme dans le cas de la diffraction des rayons X en mode isotherme. Il semble que les phases α -GeS₂ et Cd₄GeS₆ soient également présentes.

2.3.2. Mise en évidence d'une cristallisation incontrôlée au cours de la trempe

2.3.2.1. Analyse DRX

La céramisation du verre 2SG-1%Cd à 400°C pendant douze heures induit une faible cristallisation de l'échantillon discernable à l'aide de l'enregistrement de son spectre de transmission dans le domaine visible (figure IV.7.). Une observation de l'échantillon à l'aide d'un microscope optique permet d'évaluer la taille des cristaux de l'ordre de deux micromètres. Une acquisition rapide du diagramme de DRX sur poudre présente un halo de diffusion caractéristique d'un matériau amorphe. On effectue alors une acquisition lente (46 heures) sur ce même échantillon. Le diagramme DRX enregistré dans ces conditions est représenté dans la figure IV.10..

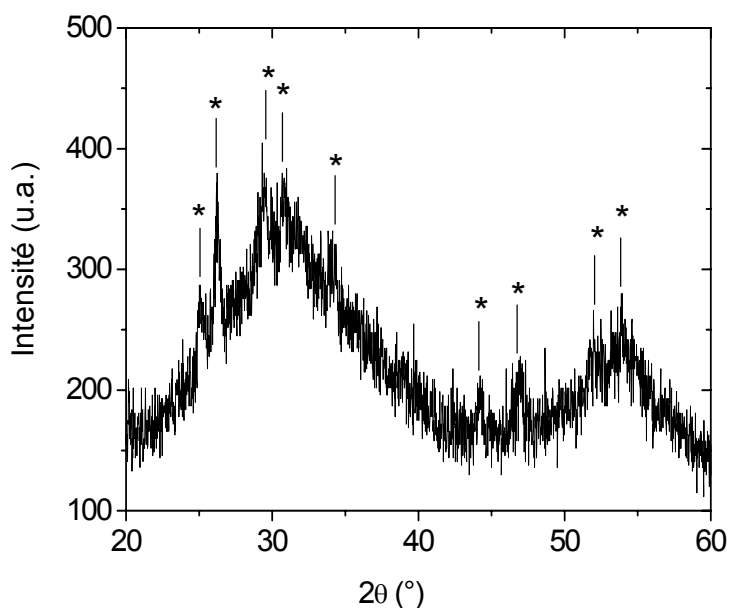


Figure IV.10. : Diagramme DRX du verre 2GS-1%Cd recuit 12h à 400°C. Durée de l'acquisition : 46 h

Des pics de diffraction sont visibles et peuvent être attribués à la présence de la phase cristalline Cd_4GeS_6 dans le matériau. Les pics surmontés d'une étoile sont en effet les pics de diffraction caractéristiques de cette phase. Il apparaît donc qu'il existe dans le matériau une deuxième phase cristallisée, vraisemblablement présente avant la cristallisation du composé $\beta\text{-GeS}_2$.

2.3.2.2. Analyse MEB

Une observation par microscopie électronique à balayage a été réalisée à la fois sur un échantillon de verre 2SG-1%Cd non recuit et sur l'échantillon recuit 12 h à 400°C.

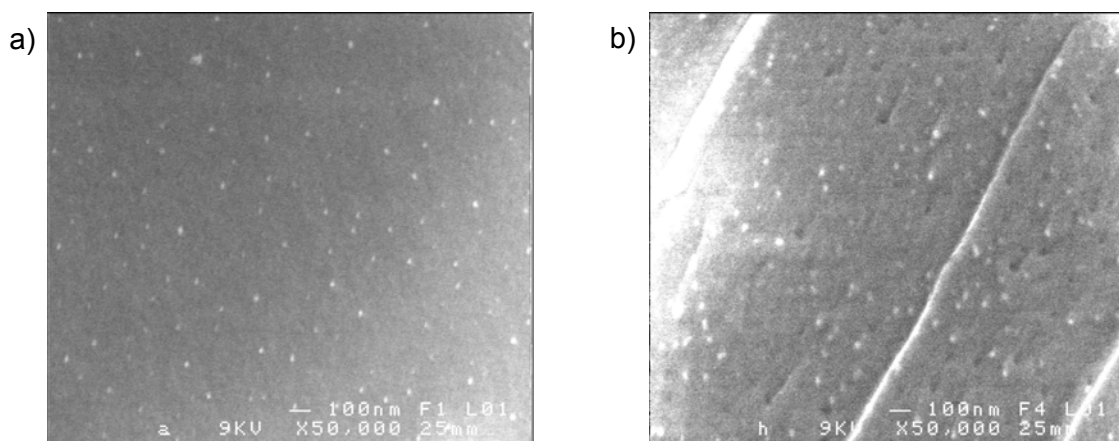


Figure IV.11. : Images MEB d'un verre 2SG-1%Cd non recuit (a), recuit 12 h à 400°C (b)

Cette analyse a ainsi permis de mettre en évidence la présence phase cristallisée nanométrique dans le verre 2SG-1%Cd avant même le recuit du matériau, précipitée vraisemblablement lors de la trempe du verre de base. Le processus de céramisation induit alors, non seulement la cristallisation du composé β -GeS₂ sous forme de cristaux d'une taille de l'ordre de quelques micromètres, mais aussi légère croissance cristalline de la phase nanométrique comme nous le montre les images IV.11. a) et b).

2.3.2.3. Analyse AFM

Afin d'éviter les effets de charge lors de l'observation de nos matériaux par microscopie électronique à balayage pouvant induire des erreurs quant à la taille des particules nanométriques, nous avons mesuré la taille de ces cristaux induits lors de la trempe en suivant l'évolution de leur taille et de leur nombre par microscopie à force atomique (AFM). Les surfaces d'un échantillon de verre 2SG-1%Cd non recuit et d'un échantillon de ce même verre recuit 12 h à 400°C ont été attaquées une heure à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (3×10^{-2} mol/L). Le but de cette manipulation était de mettre en évidence une différence de morphologie de la surface. En effet, il est probable que la vitesse de l'attaque chimique de la matrice vitreuse par la solution de soude soit différente de celle de l'attaque chimique des nano-cristaux entraînant des irrégularités de la surface.

La surface des échantillons attaquée chimiquement a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM) au Laboratoire LARMAUR de l'Université de Rennes 1 en collaboration avec Bernard Truffin. Les figures IV.12. a et b représentent la morphologie de la surface de ces échantillons sur une zone de 500×500 nm. On estime que les surfaces étudiées sont représentatives du reste de l'échantillon compte tenu de l'homogénéité microscopique de nos matériaux.

On observe bien sur ces images la présence d'une phase nanométrique dans le verre 2SG-1%Cd avant le processus de céramisation. Des cristaux d'une taille de l'ordre de 10 nm sont en effet visibles à la surface de l'échantillon non recuit. On peut penser que ces entités cristallisent lors de la trempe du bain fondu. Ce phénomène n'étant pas observé dans le verre 2SG-10%Sb qui ne contient pas de cadmium, on peut raisonnablement penser que cet élément est à l'origine de la précipitation non contrôlée de ces particules nanométriques.

Après le processus de céramisation, il apparaît clairement que les particules ont grossi, leur taille est d'environ 25 nm, et leur nombre a légèrement augmenté. De plus, compte tenu de leur densité, on peut penser que leur fraction volumique est suffisante pour être à l'origine des pics de diffraction observés lors de l'analyse DRX. La phase cristallisant lors de la trempe pourrait donc être assimilée à la phase Cd₄GeS₆.

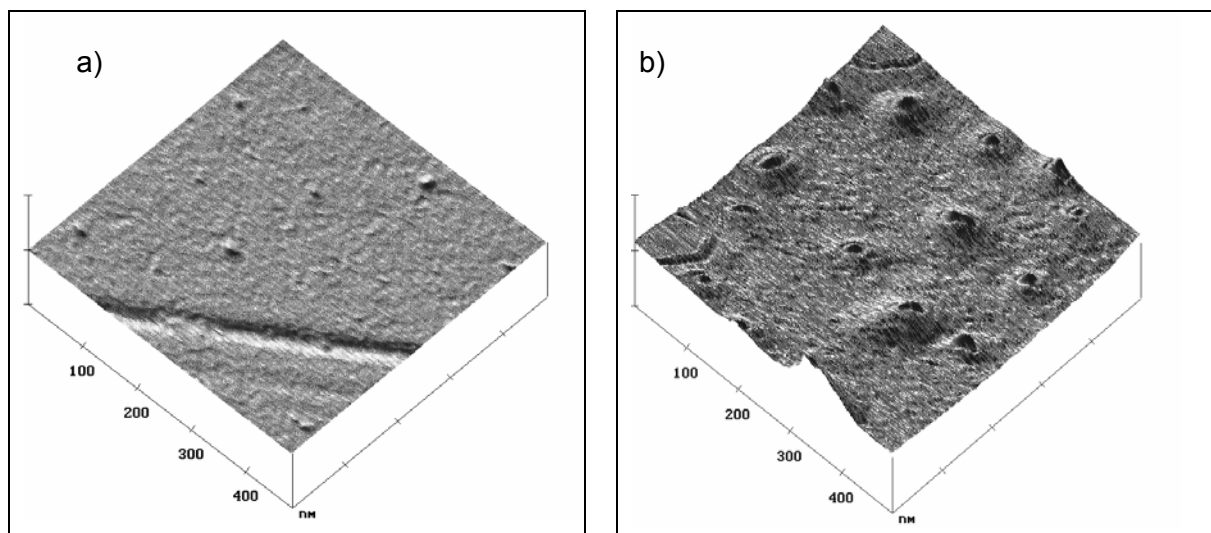


Figure IV.12. : Analyse AFM de la surface d'un verre 2SG-1%Cd non recuit (a) et recuit 12 h à 400°C (b) attaquée pendant 1 heure par une solution de soude (3×10^{-2} mol/L)

Le processus de céramisation à une étape, correspondant à un palier isotherme, semble le processus le plus aisé à mettre en œuvre pour obtenir une vitrocéramique présentant essentiellement une phase cristallisée. De plus, nous avons vu que le processus de céramisation pouvait s'effectuer sur une large gamme de température (340 à 400°C), conduisant à la cristallisation d'une même phase. La hausse de la température de céramisation a pour effet d'augmenter la taille des cristaux. Par la suite, nous avons donc choisi de céramiser le verre 2SG-1%Cd à une température de 370°C. Cette température apporte un bon compromis entre la durée de la céramisation et la taille des particules.

Contrairement à nos attentes, la phase β -GeS₂ cristallise par traitement thermique dans nos matériaux au détriment du composé CdS. L'introduction de cadmium provoque vraisemblablement la nucléation d'une phase riche en cadmium lors de la trempe, la phase Cd₄GeS₆. Des analyses complémentaires comme une observation de ces particules par microscopie électronique en transmission couplée à un système d'analyse pourrait nous permettre de vérifier cette hypothèse. Du fait de la faible concentration en cadmium dans notre verre de base, la céramisation de cette phase est défavorable comparativement à la céramisation de phases issues du système Ge-Sb-S.

La cristallisation de la phase Sb₂S₃ est thermodynamiquement plus aisée que celle de la phase GeS₂. En effet, leur enthalpie de formation ΔH_f sont respectivement égales à -138,4 kJ/mol et -125,4 kJ/mol [9]. La cristallisation préférentielle du composé Sb₂S₃ a en effet été observée dans un verre du système Ge-Sb-S, riche en antimoine [10]. Nous pouvons donc penser que le composé GeS₂ cristallise dans nos matériaux du fait de la concentration en germanium élevée par rapport aux autres composés comme le cadmium et l'antimoine.

Finalement, on observe la cristallisation préférentielle de la phase β -GeS₂ au détriment de la phase α -GeS₂. Ce résultat est en accord avec le modèle développé par Cernosek *et al.* selon lequel, l'ordre à moyenne distance dans les verres à base de GeS₂ est similaire à celui observé dans le composé β -GeS₂ [11].

2.4. Propriétés physico-chimiques des vitrocéramiques

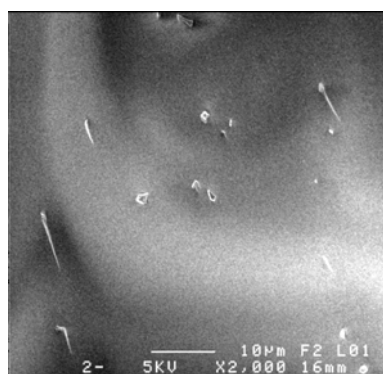
2.4.1. Conditions d'obtention des échantillons

Les vitrocéramiques étudiées dans ce paragraphe sont issues du verre de base 2SG-1%Cd, synthétisé selon le protocole décrit dans le paragraphe 1.1.2.. Cinq échantillons ont été obtenus après le recuit isotherme du verre de base à 370°C durant 48, 72, 96, 120 et 144 h.

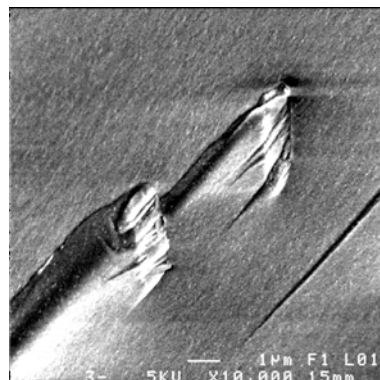
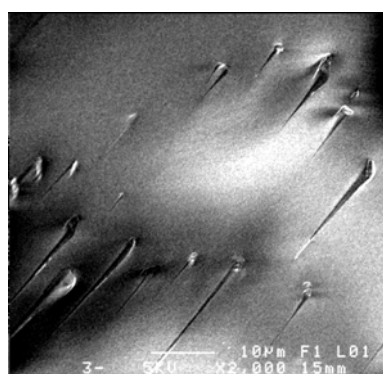
2.4.2. Taille et distribution des particules

Les images reportées dans la figure IV.13. ont été obtenues par observation MEB sur une surface fraîchement fracturée. Deux images sont représentées ici pour chaque échantillon. Dans le cas de l'échantillon recuit 48 h, le taux de cristallinité est faible, c'est pourquoi l'image enregistrée n'est pas présentée dans ce manuscrit. Les images de la colonne de gauche ont été obtenues avec un grossissement $\times 2000$, alors que les images de la colonne de droite ont toutes été obtenues avec un grossissement $\times 10\,000$.

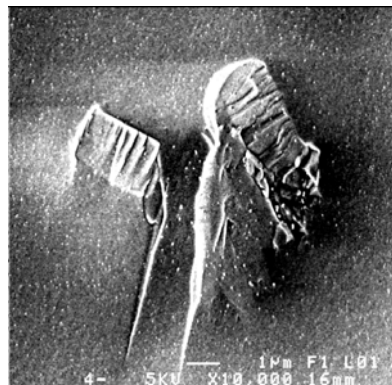
a) 72h



b) 96h



c) 110h



d) 144h

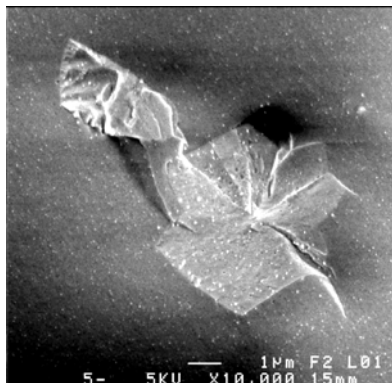
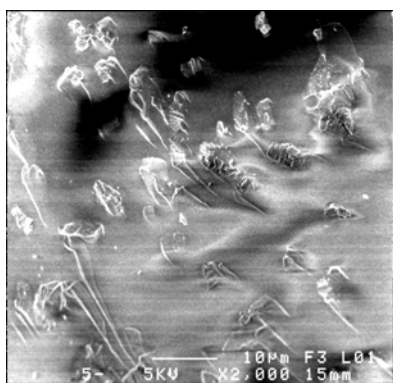


Figure IV.13. : Images obtenues par MEB d'un verre 2SG-1%Cd recuit à 370°C

On observe sur ces photos que le nombre et la taille des cristaux de la phase $\beta\text{-GeS}_2$ augmentent avec le temps de recuit. Ceci implique que les phases de nucléation et de croissance cristalline se produisent simultanément. Malgré cela, les particules sont réparties dans tout le volume des échantillons avec une distribution en taille et une distribution spatiale relativement homogènes.

Les cristaux de la phase $\beta\text{-GeS}_2$ se présentent sous la forme de parallélépipèdes. On peut alors considérer que la croissance des particules est monocristalline. Les fines particules blanches, d'une taille de 50 nm environ, peuvent être quant à elles assimilés aux cristaux de composition Cd_4GeS_6 .

2.4.2.1. Taille des cristaux

On estime que les cristaux sont des monocristaux de la phase $\beta\text{-GeS}_2$, orthorhombique et de paramètres de maille : $a = 11,66 \text{ \AA}$, $b = 22,34 \text{ \AA}$, $c = 6,86 \text{ \AA}$ [12]. Dans ces conditions, les dimensions des cristaux sont du type : largeur(ℓ) \times longueur(L) \times hauteur(h), où ℓ , L et h sont des multiples des paramètres de mailles a , b et c . Par souci de simplification, on considère $L = 2\ell = 4h$. Les cristaux sont alors de dimensions $\ell \times L \times h = \ell \times \ell \times \ell$.

Une taille moyenne des cristaux a été calculée à partir de cinq images des cristaux obtenues par MEB pour les échantillons recuits pendant 72, 96, 120 et 144 h. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.3..

	Temps de recuit à 370°C (heures)			
	72	96	120	144
$\ell \times L \times h (\mu m^3)$	0,75×1,5×0,375	1,25×2,5×0,625	1,75×3,5×0,875	3,0×6,0×1,5

Tableau IV.3. : Dimension des cristaux dans les vitrocéramiques issues du verre 2SG-1%Cd, recuit à 370°C

2.4.2.2. Fraction volumique cristallisée

La fraction volumique cristallisée est donnée par l'équation :

$$\rho = \frac{\text{Volume des cristaux}}{\text{Volume total}} \quad (\text{IV.1.})$$

Nous avons calculé la fraction volumique à l'aide des images obtenues par MEB. En effet, la fraction volumique cristallisée est alors :

$$\rho = \frac{N_{\text{Cristal}} \cdot V_{\text{Cristal}}}{V_{\text{Sondé}}} \quad (\text{IV.2.})$$

N_{Cristal} : nombre de cristaux

V_{Cristal} : volume d'un cristal

$V_{\text{Sondé}}$: volume sondé

Par souci de simplification et considérant que la cristallisation est homogène et non orientée, nous avons assimilé la fraction volumique cristallisée à la fraction surfacique cristallisée qui peut s'écrire :

$$\rho = \frac{N_{\text{Cristal}} \cdot S_{\text{Cristal}}}{S_{\text{Sondé}}} \quad (\text{IV.3.})$$

N_{Cristal} : nombre de cristaux

S_{Cristal} : surface d'un cristal

$S_{\text{Sondé}}$: surface sondée

En considérant que : $\ell \times L \times h = \ell \times \ell \times \ell$, on peut alors écrire la fraction volumique cristallisée selon l'expression :

$$\rho = \frac{N \times \ell \times \ell}{S} \quad (\text{IV.4.})$$

N : nombre de cristaux

ℓ : largeur du cristal

S : surface sondée

Nous avons calculé les fractions volumiques cristallisées pour les vitrocéramiques obtenues par traitement thermique du verre 2SG-1%Cd à partir de la dimension ℓ de leurs cristaux donnée dans le tableau IV.3.. Le nombre de cristaux a été moyenné sur cinq images. Les résultats des calculs sont donnés dans le tableau IV.4..

	Temps de recuit à 370°C (heures)			
	72	96	120	144
Fraction volumique cristallisée (%)	0,1	0,8	2,9	10,8

Tableau IV.4. : Fraction volumique cristallisée dans les vitrocéramiques issues du verre 2SG-1%Cd, recuit à 370°C

On observe une nette augmentation de la fraction volumique cristallisée avec le temps de recuit. Ces résultats sont directement reliés au fait que la nucléation et la croissance cristalline se produisent simultanément. L'échantillon recuit pendant 48 h présente un taux de cristallisation très faible, par conséquent nous n'avons pas calculé sa fraction volumique cristallisée.

2.4.3. Transmission optique

Les spectres de transmission des vitrocéramiques issues de la céramisation du verre 2SG-1%Cd ont été enregistrés dans les domaines visible- proche infrarouge (Spectromètre double faisceau, Varian Cary 5) et infrarouge (Spectromètre transformée de Fourier, Brucker) à partir d'échantillons de 1 mm d'épaisseur. Par souci de clarté, le spectre de transmission de la vitrocéramique recuite pendant 48 h n'est pas représenté. Il apparaît en effet que cet échantillon ne présente pas une cristallisation suffisante pour entraîner une baisse de sa transmission optique. Son spectre est alors identique à celui du verre de base du fait de son faible taux de cristallisation. Les spectres de transmission des échantillons recuits à 370°C sont donnés dans la figure IV.14..

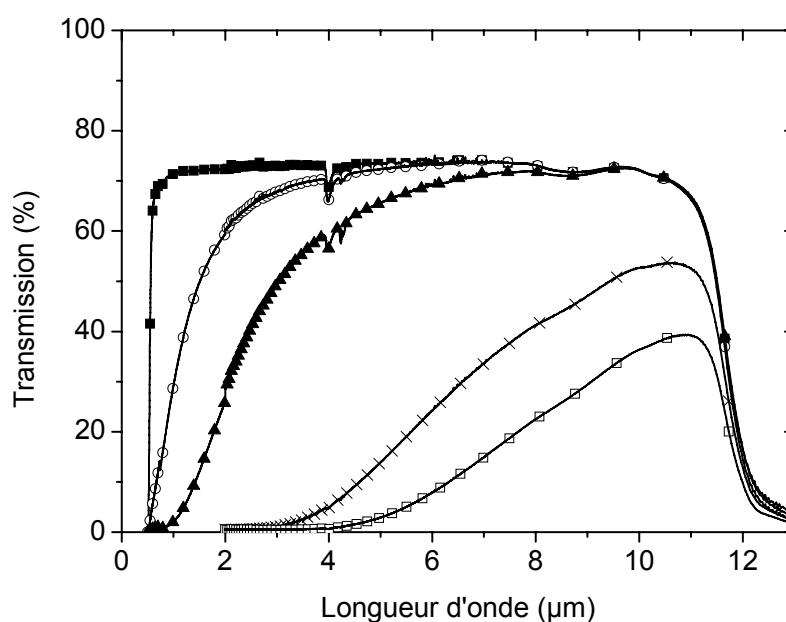


Figure IV.14. : Spectre de transmission du verre 2SG-1%Cd non recuit (■), recuit pendant 72 h (○), 96 h (▲), 120 h (×) et 144 h (□) à 370°C

On observe un déplacement de la longueur d'onde du début de transmission vers les grandes longueurs. Ce phénomène est dû à la diffusion Mie à l'interface entre les particules et la matrice vitreuse.

2.4.4. Coefficient de dilatation α

Avant toute mesure de leur coefficient de dilatation et de densité, les échantillons vitrocéramiques ont été recuits à $T_g - 5^\circ\text{C}$ pendant deux heures puis refroidis lentement jusqu'à la température ambiante dans le but d'atténuer au maximum les contraintes mécaniques provoquées lors du processus de céramisation.

Les coefficients de dilatation du verre 2SG-1%Cd recuit pendant 48, 72 et 96 heures à 370°C ont été calculés à l'aide d'une analyse thermodilatométrique (TMA 2940, TA instrument). Les analyses ont été réalisées sur des échantillons cylindriques à faces parallèles et polies de 10 mm de diamètre et de 5 mm de hauteur, chauffés jusqu'à 250°C sous argon avec une vitesse de montée en température de 2°C/min et soumis à une force de 0.05 N. Les coefficients de dilatation ont été calculés pour un intervalle de température de 50 à 250°C pour chaque échantillon.

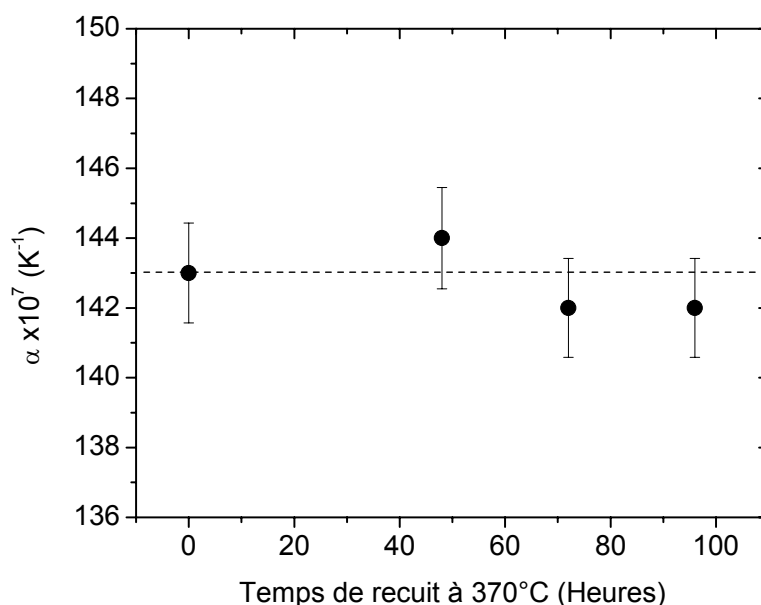


Figure IV.15. : Coefficient de dilatation des vitrocéramiques obtenues par traitement thermique du verre 2SG-1%Cd

Compte tenu du faible taux de cristallisation de ces vitrocéramiques, nous n'avons pas observé de variation significative du coefficient de dilatation des vitrocéramiques avec le temps de recuit. Un coefficient de dilatation de la phase cristallisée proche de celui du verre pourrait également être à l'origine de cette observation.

2.4.5. Masse volumique ρ

Le procédé de détermination de la masse volumique ρ que nous avons utilisé est basé sur le principe d'Archimède, la masse des échantillons a été mesurée dans l'air et dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 . Les résultats du calcul de la masse volumique verre 2SG-1%Cd recuit pendant 48, 72 et 96 heures à 370°C sont représentés dans la figure IV.16..

Aucune variation significative de la masse volumique des vitrocéramiques n'a été observée avec la durée de la céramisation. Le taux de cristallisation des vitrocéramiques étudiées étant relativement faible, nous pouvons seulement conclure que, dans ces conditions expérimentales, la céramisation n'a pas d'influence significative sur les grandeurs physiques des matériaux telles que le coefficient de dilatation ou la masse volumique.

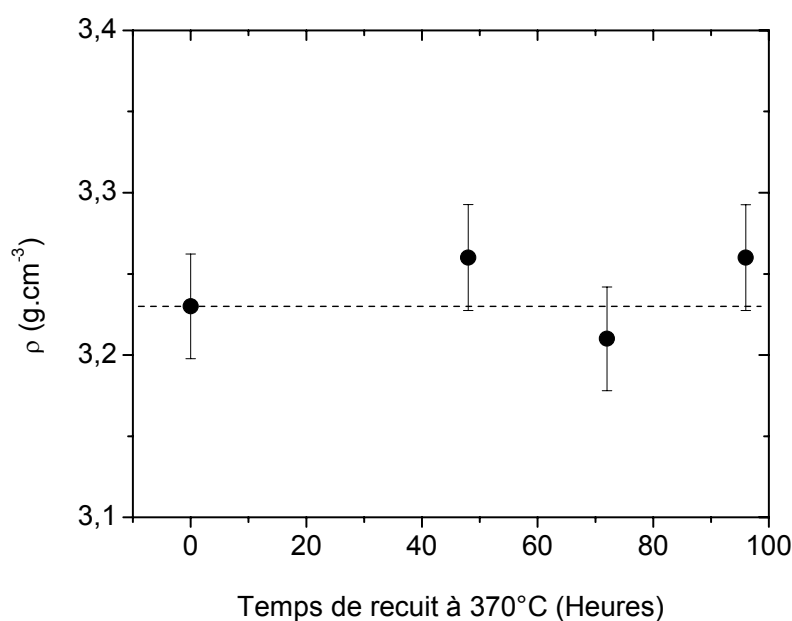


Figure IV.16. : Masse volumique des vitrocéramiques obtenues par traitement thermique du verre 2SG-1%Cd

2.4.6. Détermination de la nature des espèces cristallisées par spectroscopie de diffusion Raman

Nous avons choisi de déterminer la nature de la phase cristallisée dans nos échantillons par spectroscopie de diffusion Raman confocale. En effet, cette technique est non destructive et il n'est pas nécessaire que l'échantillon présente une fraction volumique cristallisée importante contrairement à l'analyse par DRX. Nous avons alors synthétisé les phases α et β du composé GeS_2 afin de comparer les spectres Raman des vitrocéramiques avec les spectres des composés cristallisés.

Nous avons suivi les protocoles de synthèse décrits par Cernosek *et al.* [11]. Le composé β - GeS_2 , dit phase basse température, a été obtenu par recuit du verre de même composition à 480°C pendant sept jours, le verre GeS_2 ayant été synthétisé suivant le protocole expérimental décrit dans le chapitre III. Le composé α - GeS_2 , phase dite haute température, a été quant à lui obtenu par refroidissement lent (2°C/min) d'un bain fondu de composition GeS_2 depuis 1000°C jusqu'à la température ambiante. Les structures des deux composés ont été vérifiées par DRX.

Les spectres ont été enregistrés à température ambiante avec un micro-spectromètre Raman entre 65 et 500 cm^{-1} (entre 200 et 500 cm^{-1} dans le cas du composé α - GeS_2). La source excitatrice est issue d'une laser titane :saphir émettant à 775 nm de puissance en

sortie laser de 300/400 mW pour une durée d'acquisition de 30 s alors que sa résolution en profondeur est de 7 μm . Les spectres de diffusion Raman des composés $\alpha\text{-GeS}_2$ et $\beta\text{-GeS}_2$ ont été enregistrés à partir de poudre de ces deux composés. Les spectres Raman de la matrice vitreuse et de particules ont été enregistrés sur un échantillon 2SG-1%Cd recuit pendant 72, 96, 120 et 144 h à 370°C. L'observation de l'échantillon à l'aide d'un microscope optique associé au spectromètre Raman nous a permis de focaliser le laser soit dans une zone amorphe pour l'enregistrement du spectre de la matrice vitreuse, soit sur une particule pour l'enregistrement du spectre de la particule.

Les enregistrements des spectres Raman sont donnés dans la figure IV.17.. Par souci de clarté, seuls les spectres Raman de la particule et de la matrice vitreuse dans un échantillon recuit pendant 144 h ont été représentés.

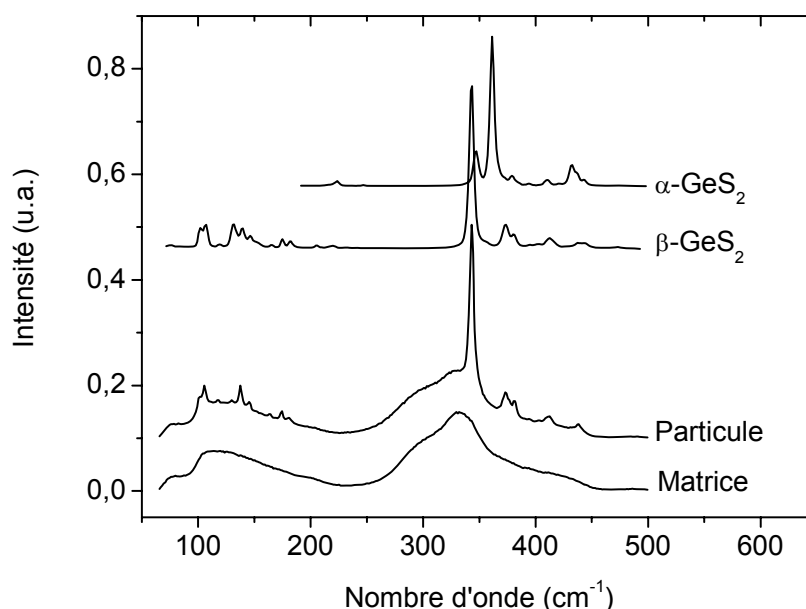


Figure IV.17 : Spectre Raman des composés $\alpha\text{-GeS}_2$ et $\beta\text{-GeS}_2$, ainsi que d'une vitrocéramique obtenue par recuit du verre 2SG-1%Cd pendant 144 h à 370°C

Compte tenu de leur composition chimique très proche, le spectre Raman du verre 2SG-1%Cd est semblable au spectre Raman enregistré sur le verre 2SG-10%Sb et décrit dans le chapitre III. Il est principalement dominé par la présence d'une large bande dont le maximum est situé à 342 cm^{-1} . Cette bande résulte du recouvrement de plusieurs bandes situées à 302, 342, 370 et 433 cm^{-1} , associées à des vibrations des entités tétraédriques $[\text{GeS}_4]$ et pyramidales trigonales $[\text{SbS}_3]$.

Comme nous le montre la figure IV.17., lorsque le faisceau laser pénètre dans une particule, on enregistre un spectre de diffusion Raman parfaitement superposable au spectre de la

matrice vitreuse et à celui de la phase cristallisée β -GeS₂. Il est donc clair que la phase β -GeS₂ cristallise préférentiellement dans le verre 2SG-1%Cd après le processus de céramisation isotherme à 370°C.

2.4.7. Analyse des particules par NanoSIMS

Les analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires ont été réalisées à la société CAMECA (Courbevoie, France) à l'aide d'un appareil NanoSIMS 50 en collaboration avec Messieurs Horr ard et Hillion. Le faisceau d'ions primaires utilisé pour l'analyse est constitué d'ions Cs⁺ avec une énergie de 16 keV. Ces conditions permettent d'obtenir une résolution latérale de 150 nm.

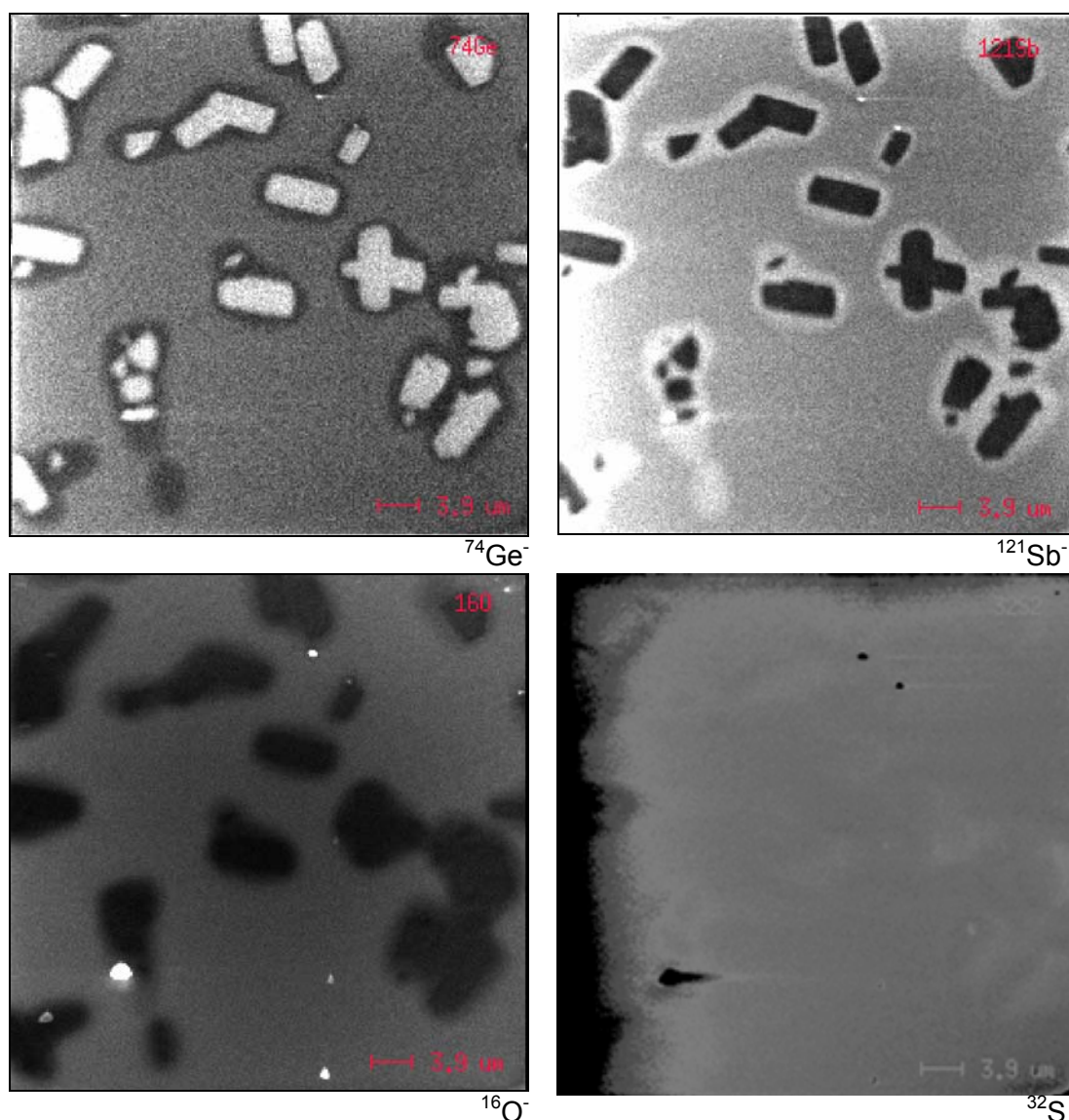


Figure IV.18. : Image du verre 2SG-1%Cd recuit 144 h   370°C obtenue par nanoSIMS

Les échantillons ont été dorés pour réduire les effets de charges. Un canon à électrons a été utilisé en parallèle du faisceau d'ions pour compenser l'accumulation de charges à la surface

de l'échantillon du fait du caractère isolant de nos matériaux. L'acquisition a été réalisée en multicollections de quatre ions : $^{16}\text{O}^-$, $^{32}\text{S}^{2-}$, $^{74}\text{Ge}^-$, $^{121}\text{Sb}^-$.

Les images obtenues par analyse NanoSIMS du verre 2SG-1%Cd recuit 144 h à 370°C sont représentées dans la figure IV.18.. Les niveaux de gris des images correspondent à l'intensité du signal émis par l'ion sélectionné, le noir correspond à l'absence de l'élément et le blanc à sa plus forte concentration enregistrée. L'image obtenue par la collection des ions $^{32}\text{S}^{2-}$ ne présente qu'un léger contraste et est essentiellement marquée par des effets de charge.

Au regard de la forme parallélépipédique des particules dessinée par l'analyse NanoSIMS, ces images tendent à confirmer l'hypothèse selon laquelle des monocristaux $\beta\text{-GeS}_2$ sont générés dans le verre 2SG-1%Cd au cours du traitement thermique. De plus, ces images nous montrent également que le processus de céramisation se fait par diffusion des espèces chimiques. On observe en effet un appauvrissement en germanium et un enrichissement en antimoine de la matrice vitreuse autour des particules de $\beta\text{-GeS}_2$ sur une distance d'environ un micromètre. La viscosité du matériau à 370°C, environ 70°C au-dessus de T_g , est donc suffisamment faible pour que les atomes de germanium et de soufre puissent migrer vers les nuclei. Les atomes d'antimoine sont quant à eux exclus de la cristallisation et rejetés vers l'extérieur des particules.

On observe également une déplétion en oxygène au niveau des cristaux. Du fait de la très haute résolution de l'analyse SIMS pouvant détecter un élément en très faible quantité, l'oxygène détecté lors de cette analyse pourrait provenir de la pollution résiduelle des matériaux de départ. Cependant, le contraste étant faible, il est également possible de l'attribuer également à des phénomènes de charge.

3. Céramisation du verre 2SG-10%Sb

La cristallisation des deux phases non centrosymétriques β -GeS₂ (groupe d'espace : F_{dd2} [12]) et Cd₄GeS₆ (groupe d'espace : C_c [13]) dans le verre Ge₂₃Sb₁₁S₆₅Cd₁ (2SG-1%Cd) rend délicate l'attribution de l'origine des propriétés optiques non linéaires d'ordre deux dans ce matériau. Nous avons choisi de céramiser le verre Ge₂₅Sb₁₀S₆₅ (2SG-10%Sb) dans le but d'éliminer l'effet de la phase Cd₄GeS₆ sur les propriétés optiques des vitrocéramiques contenant des particules β -GeS₂.

3.1. Taille et distribution des cristaux

Le verre 2SG-10%Sb a été synthétisé suivant le protocole expérimental décrit dans le chapitre III. Nous avons choisi de céramiser le verre 2SG-10%Sb dans des conditions similaires au verre 2SG-1%Cd. C'est pourquoi, nous avons recuit le verre 2SG-10%Sb à 425°C, soit 70°C au-dessus de sa température de transition vitreuse. Nous avons obtenu des vitrocéramiques après un recuit isotherme de 14 à 20 h.

Comme dans le cas de la céramisation du verre 2SG-1%Cd, le recuit isotherme du verre 2SG-10%Sb induit une cristallisation volumique dans l'échantillon et les particules précipitent avec une bonne homogénéité spatiale et en taille. Cependant, les photos des cristaux obtenues par microscopie optique en transmission (figure IV.19.) montrent qu'ils précipitent avec une taille beaucoup plus importante. D'autre part, il apparaît que la croissance est vraisemblablement polycristalline compte tenu de la forme « étoilée » des particules.

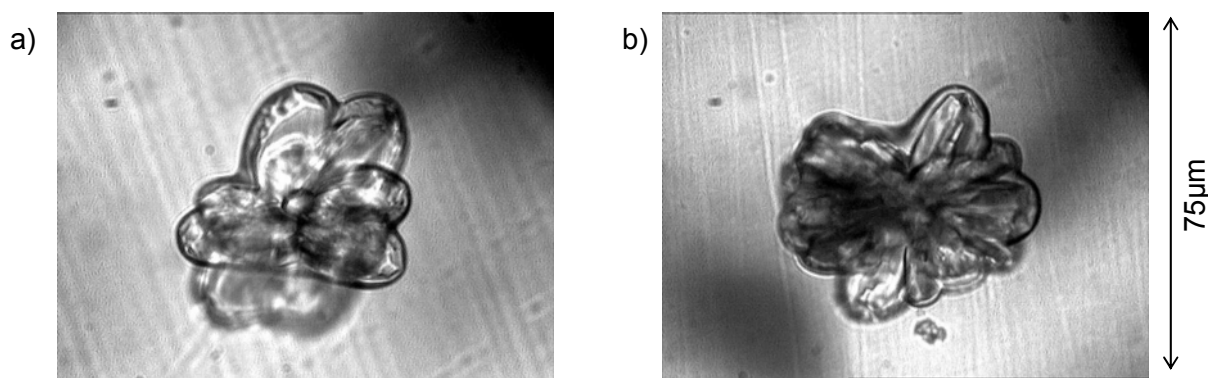


Figure IV.19. : Image d'un verre obtenue par microscopie optique en transmission d'un verre 2SG-10% recuit 14h (a) et 16h (b) à 425°C

La taille approximative de cristaux dans les vitrocéramiques est évaluée par leur observation par microscopie optique en réflexion, l'observation en transmission induisant des erreurs de mesure du fait de la diffusion de la lumière. Par souci de simplification, on considère que les cristaux sont des cubes de dimension $\ell \times \ell \times \ell$. Comme dans le cas des vitrocéramiques issues de la céramisation du verre 2SG-1%Cd et dans l'hypothèse d'une cristallisation

volumique orientée aléatoirement, nous avons assimilé la fraction volumique cristallisée à la fraction surfacique cristallisée. Les dimensions des particules sont données dans le tableau IV.5. ainsi que la fraction volumique cristallisée des vitrocéramiques correspondantes.

	Temps de recuit à 425°C (heures)			
	14	16	18	20
Taille des particules (μm)	20	25	30	35
Fraction volumique cristallisée (%)	1,3	2,5	4,7	7,2

Tableau IV.5. : Dimension des cristaux et fraction volumique cristallisée dans les vitrocéramiques issues du verre 2SG-10%Sb, recuit à 425°C

3.2. Transmission optique

Les spectres de transmission des vitrocéramiques obtenues après le processus de céramisation du verre 2SG-10%Sb ont été enregistrés dans le domaine infrarouge (Spectromètre à transformée de Fourier, Brucker) à partir d'échantillons de 1 mm d'épaisseur. Ils sont représentés dans la figure IV.20..

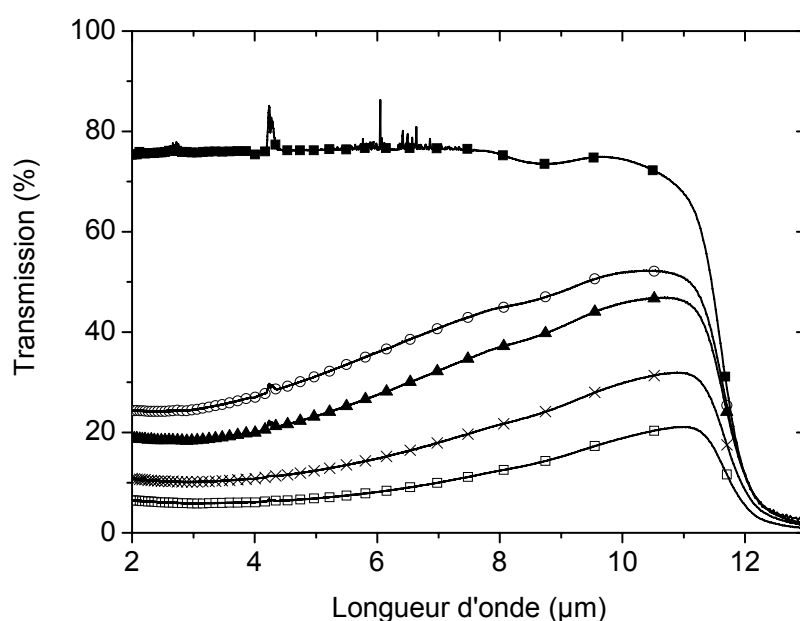


Figure IV.20. : Spectre de transmission du verre 2SG-10%Sb non recuit (■), recuit 14 h (○), 16 h (▲), 18 h (×) et 20 h (□) à 425°C

On observe une baisse significative de la transmission dans le domaine infrarouge de ces vitrocéramiques par rapport à celle issues de la céramisation du verre 2SG-1%Cd. Cette

diffusion, en partie indépendante de la longueur d'onde, est essentiellement attribuée à la présence dans la matrice vitreuse de particules de taille supérieure à dix micromètres.

3.3. Composition chimique des cristaux

La large taille des cristaux nous permis d'analyser leur composition chimique par analyse EDS. Une image MEB en composition de l'échantillon recuit 20h est donnée en figure IV.21..

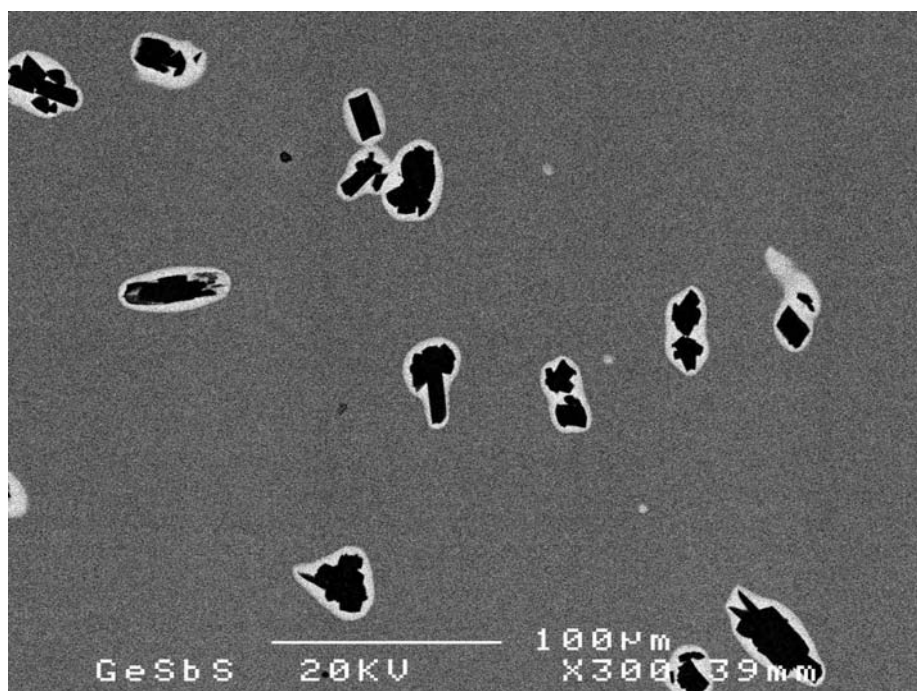


Figure IV.21. : Image MEB en composition d'un verre 2SG-10%Sb recuit 20h à 425°C

Il apparaît clairement que les particules ont une composition chimique différente de celle de la matrice vitreuse, la couleur sombre des cristaux indique que ceux-ci sont essentiellement composés d'éléments légers. Le dosage de plusieurs cristaux nous donne les pourcentages atomiques suivant : 35%Ge, 65%S. Ces résultats sont cohérents et nous indiquent que le composé β -GeS₂ cristallise probablement dans le verre 2SG-10%Sb. Une analyse par DRX d'une poudre de verre recuit 22 h confirme cette hypothèse.

On observe également sur l'image MEB une accumulation d'éléments les plus lourds autour des cristaux (zone claire). Il est vraisemblable que le processus de céramisation du verre 2SG-10%Sb soit donc également basé sur la migration des espèces chimiques et que les atomes d'antimoine soient rejetés vers l'extérieur des cristaux.

En choisissant des températures de recuit environ 40°C supérieures à leur température de transition vitreuse, nous avons fait l'hypothèse que la cristallisation des verres 2SG-1%Cd et 2SG-10%Sb se produisait dans un régime de diffusion relativement proche. On peut alors penser que l'augmentation de la température de recuit est à l'origine de la hausse de la taille

des cristaux dans les vitrocéramiques issues du verre 2SG-10%Sb par rapport à celle des particules générées par recuit dans le verre 2SG-1%Cd. En effet, on peut considérer qu'à 425°C, le processus de cristallisation du composé β -GeS₂ est beaucoup plus rapide qu'à 370°C, entraînant la formation des particules relativement larges. Une céramisation du verre 2SG-10%Sb à 370°C serait nécessaire dans le but de confirmer cette hypothèse. On peut également supposer que l'absence de cadmium pourrait être à l'origine de ce phénomène. Les particules générées lors de la trempe dans le verre 2SG-1%Cd pourraient jouer le rôle de barrières dans le processus de diffusion et ainsi limiter la taille des cristaux β -GeS₂ formés lors de la céramisation.

PARTIE B

Propriétés optiques non linéaires

1. Propriétés optiques non linéaires d'ordre deux

1.1. Vitrocéramiques 2SG-1%Cd et 2SG-10%Sb

1.1.1. Enregistrement du signal de second harmonique

Les premiers essais de génération de second harmonique (GSH) dans les vitrocéramiques étudiées dans la partie A nous ont montré que les propriétés optiques non linéaires d'ordre deux existaient dans ces matériaux sans même qu'ils aient subi de traitement de polarisation thermique. La GSH est donc intrinsèque au matériau et peut être attribuée à la présence de particules non centrosymétriques dans la matrice vitreuse. Dans cette partie, les intensités de second harmonique (SH) ont été normalisées par rapport à l'intensité SH d'un monocristal α -quartz d'une épaisseur de 1 mm.

La mesure de l'intensité du signal SH en fonction l'angle d'incidence dans les échantillons céramisés a été réalisée dans les conditions identiques à l'enregistrement des franges de Maker dans le cas des verres polarisés. A titre d'exemple, l'enregistrement de l'intensité du signal SH en fonction de l'angle d'incidence sur un disque à faces parallèles de verre 2SG-1%Cd recuit 48 h à 380°C est représenté dans la figure IV.22..

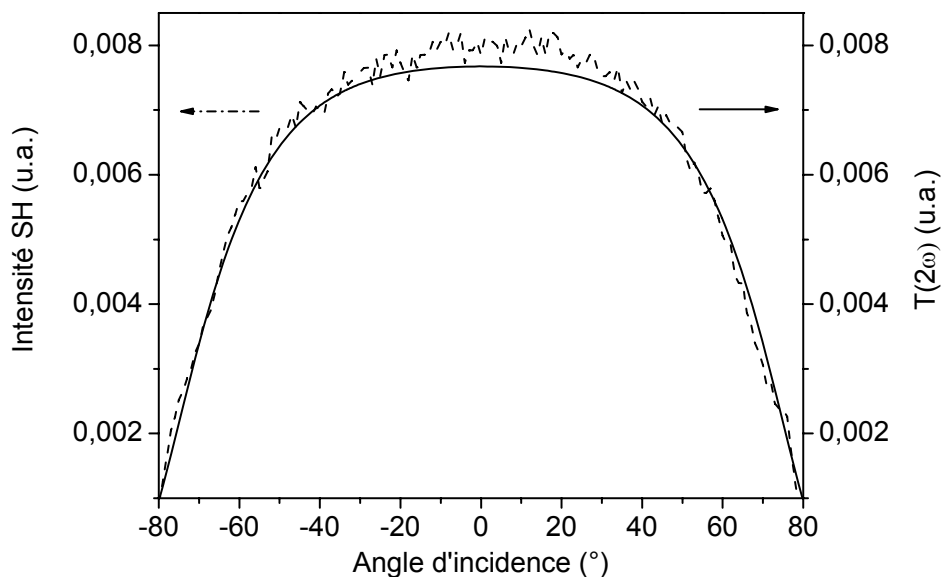


Figure IV.22. : Enregistrement de l'intensité du signal SH en fonction de l'angle d'incidence sur un verre 2SG-1%Cd recuit 48h à 380°C

La ligne continue représente la transmission de la matrice vitreuse à la fréquence 2ω , calculée à partir des coefficients de Fresnel $t_p^{1 \rightarrow 2}$ et $t_s^{1 \rightarrow 2}$ (relations I.38 et I.39.) en ne tenant

pas compte de la diffusion liée à la présence de particules. Rappelons que la transmission d'un échantillon à la fréquence 2ω est donnée par la relation :

$$T(2\omega) = \frac{n_{\omega}^2}{n_{2\omega}} \cdot (t^{1 \rightarrow 2})^4 \cdot (t^{2 \rightarrow 1})^2$$

n_{ω} ($n_{2\omega}$) : indice de réfraction du verre à la fréquence ω (2ω)

Comme on peut le voir sur la figure IV.22., l'intensité du signal SH coïncide parfaitement avec la transmission de la matrice vitreuse à la longueur d'onde doublée. Cela signifie que la GSH est indépendante de l'angle d'incidence de l'onde de pompe et par conséquent qu'elle est induite par la présence de cristaux orientés aléatoirement dans la matrice vitreuse. Nos vitrocéramiques se comportent comme une poudre polycristalline, dispersée dans un milieu homogène.

1.1.2. Détermination de la phase non linéaire

Le phénomène de GSH a été étudié dans les vitrocéramiques obtenues par traitement thermique des verres 2SG-1%Cd et 2SG-10%Sb. L'intensité du signal SH a été mesurée pour un angle d'incidence de l'onde de pompe sur un échantillon céramisé de 0° . Les échantillons caractérisés se présentent sous la forme de disques à faces parallèles de 1 mm d'épaisseur. Les résultats des mesures sont donnés dans la figure IV.23..

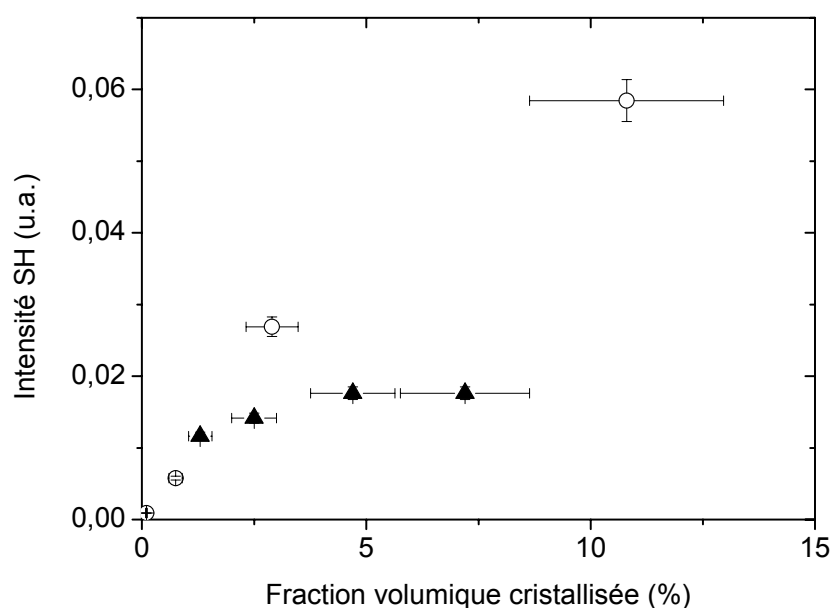


Figure IV.23. : Intensité du signal de second harmonique mesurée dans les vitrocéramiques issues du verre 2SG-1%Cd (○) et 2SG-10%Sb (▲)

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, nos matériaux se comportent comme une poudre polycristalline dispersée dans une matrice vitreuse. Dans ces conditions, on peut estimer que le verre, dont l'indice de réfraction est vraisemblablement proche de celui des cristaux, joue le rôle « d'accord d'indice ». Dans un premier temps, on peut alors considérer que le signal SH n'est pas significativement diffusé par réflexion et réfraction à l'interface verre-cristal et que le flux SH est probablement principalement contenu dans un cône étroit orienté selon la direction de propagation de l'onde de pompe [14].

On observe un phénomène de GSH à la fois dans les vitrocéramiques issues du verre 2SG-1% Cd et 2SG-10% Sb . Selon Kurtz et Perry [14], l'intensité du signal SH dans une poudre polycristalline peut être étudiée en considérant le rapport L/L_c , où L est la taille des particules et L_c la longueur de cohérence du matériau. En tenant en compte des indices de réfraction des deux composés présents dans les vitrocéramiques issues du verre 2SG-1% Cd (GeS_2 et Cd_4GeS_6), ainsi que de la longueur d'onde de travail ($\lambda = 1904 \text{ nm}$), on peut estimer que leur longueur de cohérence respective est comprise entre 10 et 40 μm – les indices de réfraction des composés Cd_4GeS_6 et GeS_2 n'étant pas reportés dans la littérature, nous avons assimilé leur longueur de cohérence à celle des composés CdS et du verre GeS_2 respectivement. Malgré la susceptibilité non linéaire d'ordre deux élevée du composé Cd_4GeS_6 sous forme de poudre ($I_{2\omega}(\text{Cd}_4\text{GeS}_6)/I_{2\omega}(\text{quartz}) = 50$ [15]), il est vraisemblable que la présence de la phase cristalline $\beta\text{-GeS}_2$ soit principalement à l'origine de la GSH dans les deux types de vitrocéramiques. Finalement, nous n'avons pas pu observé de GSH dans vitrocéramiques ne contenant que des cristaux de Cd_4GeS_6 générés lors de la trempe. Il est probable que la taille de ces cristaux (10 nm), très inférieure à la longueur de cohérence du matériau, soit à l'origine de ce phénomène.

Enfin on observe une hausse de l'intensité du signal SH lorsque la fraction volumique cristallisée augmente. Ces résultats sont en accord avec la théorie de Kurtz-Perry selon laquelle l'intensité du signal SH augmente à la fois avec la taille (dans une certaine limite) et le nombre des cristaux [14]. Dans le cas de nos matériaux, la taille et le nombre de particules augmentent avec le temps de recuit, il est donc difficile de discriminer l'un des deux effets.

La transmission des échantillons présentant les plus fortes non linéarités étant quasiment nulle aux longueurs d'onde de travail, nous ne pouvons pas exclure qu'une partie des ondes SH soit diffusée aux interfaces verre-cristal en dehors de l'entrée du spectromètre. Par conséquent, l'intensité des signaux SH peut être largement sous-estimée dans le cas de nos matériaux. Une expérience de GSH à la longueur d'onde fondamentale de 10,6 μm est actuellement en cours afin d'atténuer les effets de la diffusion. Le problème de l'accord de phase se pose aussi. S'il a été montré très récemment qu'un quasi- accord de phase était possible dans le composé polycristallin isotropique ZnSe [16], il est vraisemblablement

impossible qu'un phénomène semblable puisse exister dans ces vitrocéramiques pour lesquelles la GSH est induite dans des particules indépendantes les unes des autres.

1.2. Poudre polycristalline β -GeS₂

Le but de l'étude de la GSH dans une poudre polycristalline β -GeS₂ était, non seulement de montrer le caractère non linéaire de ce composé, mais aussi de mettre en évidence le phénomène d'accord de phase ou au contraire le phénomène de désaccord de phase dans ce matériau. Pour cela, une étude de l'intensité de signal SH en fonction de la taille des particules était nécessaire [14]. Cependant, la méthode de mesure de la GSH dans une poudre développée par Kurtz et Perry nécessite l'introduction d'un miroir parabolique entre l'échantillon et la source laser dans le montage des franges de Maker décrit dans le chapitre I. Ce miroir permet en effet de mesurer l'intensité des ondes SH diffusées dans la direction opposée à la direction de propagation de l'onde de pompe.

Nous ne disposons pas d'un tel miroir parabolique lors des mesures des intensités des signaux SH sur poudre. Par conséquent, les résultats suivants sont donnés à titre indicatif et nécessitent d'être pris avec précaution.

1.2.1. Tamisage de la poudre β -GeS₂

Le composé GeS₂ a été synthétisé à partir d'un verre de même composition, recuit pendant 72 h à 500°C. Le verre ainsi cristallisé est broyé dans un mortier et sa phase cristalline a été déterminée par DRX et spectroscopie Raman sur la poudre ainsi obtenue. Celle-ci est finalement tamisée suivant six tailles de grain \varnothing :

- ✓ $\varnothing < 20 \mu\text{m}$
- ✓ $20 < \varnothing < 40 \mu\text{m}$
- ✓ $40 < \varnothing < 50 \mu\text{m}$
- ✓ $50 < \varnothing < 63 \mu\text{m}$
- ✓ $63 < \varnothing < 80 \mu\text{m}$
- ✓ $80 < \varnothing < 100 \mu\text{m}$

Compte tenu de la configuration du dispositif expérimental, il était nécessaire de mettre les poudres sous forme d'échantillons à faces parallèles pour effectuer la mesure de l'intensité du signal SH. Environ 20 mg de chaque poudre ont donc été placés entre deux lames de microscope afin d'obtenir des échantillons de 0,5 mm d'épaisseur.

1.2.2. Mesure de l'intensité du signal SH

L'intensité du signal SH a été mesurée pour un angle d'incidence de l'onde de pompe de 0° sur un échantillon de poudre contenue entre deux lames de microscope. Les résultats des mesures sont donnés dans la figure IV.24..

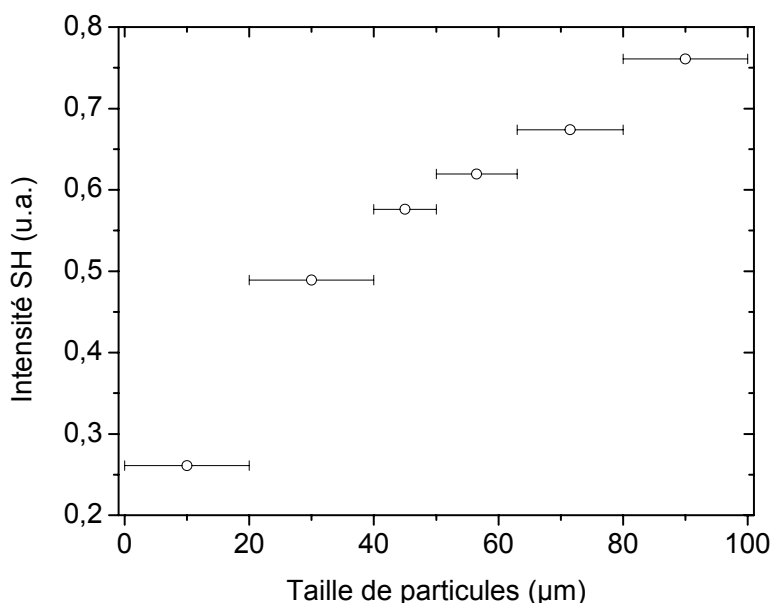


Figure IV.24. : Intensité du signal de second harmonique mesurée dans une poudre polycristalline du composé β -GeS₂

Tout d'abord, nous avons pu mettre en évidence pour la première fois le caractère non linéaire du composé β -GeS₂. Par analogie avec le verre de même composition, on estime que sa longueur de cohérence est comprise entre 10 et 20 μm à une longueur d'onde fondamentale de 1904 nm. Dans ces conditions, on observe une augmentation de l'intensité du signal SH lorsque le rapport L/L_c augmente pour des rapports L/L_c supérieurs à 1. Ces résultats pourraient nous permettre de supposer qu'un accord de phase existe dans ce matériau lors de la GSH.

Comme nous l'avons dit précédemment, ces résultats sont cependant à prendre avec précaution. En effet, il est connu que lorsque la taille des particules décroît, la contribution du signal SH diffusé dans le sens opposé à la direction de propagation de l'onde de pompe augmente alors que la contribution diffusée selon cette même direction diminue. Il est probable que l'intensité des signaux SH émis par la poudre GeS₂ soit largement sous-estimée compte tenu du fait qu'une large majorité des ondes SH est diffusée et par conséquent n'est pas prise en compte par notre dispositif expérimental.

2. Effet de l'application d'un champ électrique au cours de la céramisation

2.1. Cristallisation sous l'effet d'un champ électrique statique

2.1.1. Introduction

Le problème de la faible efficacité de la GSH dans les vitrocéramiques, lié au problème d'accord de phase, peut être en partie résolu par l'orientation périodique appropriée des cristaux dans la matrice vitreuse [17]. L'idée de fabriquer des vitrocéramiques anisotropes sous l'effet d'un champ électrique a été développée par Keding *et al.* [18] et cette solution a par la suite été mise en œuvre dans le but d'améliorer l'efficacité de la GSH [4]. Le montage de cristallisation sous champ électrique a été conçu au laboratoire dans le but d'améliorer le rendement de la GSH dans les vitrocéramiques de chalcogénures. Le but de la cristallisation sous l'effet d'un champ électrique extérieur était donc d'orienter les entités hyperpolarisables, comme le soufre ou le cadmium, à l'aide du champ électrique et par conséquent d'orienter la cristallisation.

2.1.2. Conditions expérimentales

L'échantillon de verre 2SG-1% Cd non recuit se présentant sous la forme d'un disque à faces parallèles est placé entre deux électrodes de silicium aux bornes desquelles une haute tension peut être appliquée. L'ensemble échantillon-électrodes est introduit dans un four tubulaire et chauffé à 410°C sous flux d'argon pendant 8 h à cette température et une tension de 0,5 à 1,4 kV est appliquée.

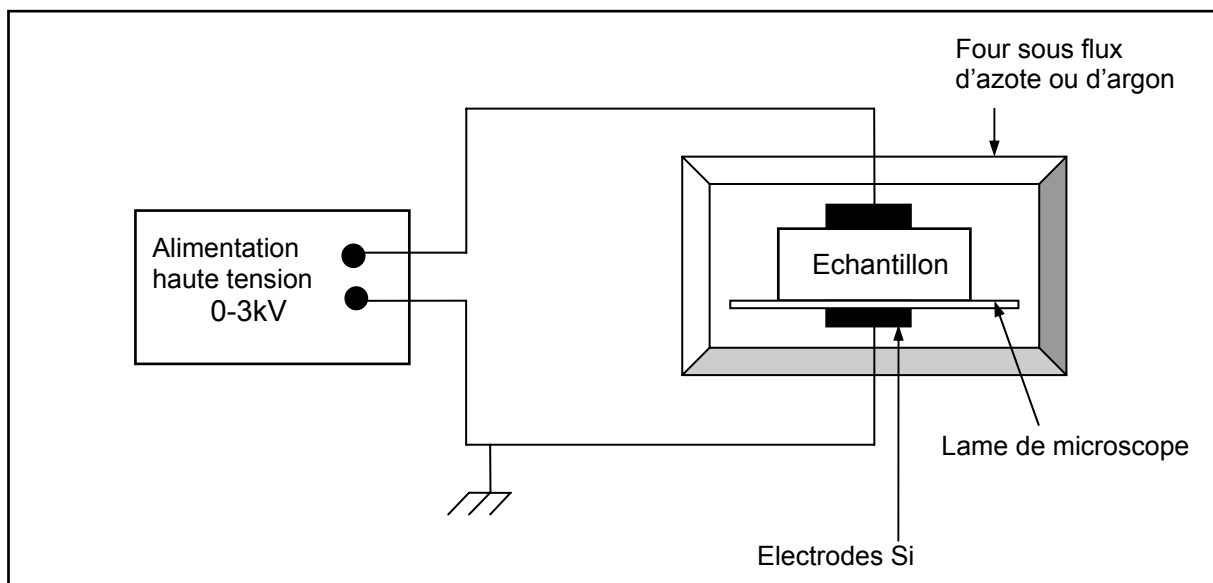


Figure IV.25. : Schéma du montage expérimental de la cristallisation sous l'effet d'un champ électrique

Une lame de microscope est placée sous la surface cathodique de l'échantillon afin d'éviter l'écoulement de celui-ci sur montage sous l'effet de la température. Dans ces conditions, l'intensité du champ électrique appliqué est de l'ordre de 10^6 V/m. Le montage expérimental est représenté dans la figure IV.25..

2.1.3. Résultats

Nous avons tout d'abord pu observer que la tension maximale à laquelle l'échantillon de verre 2SG-1%Cd pouvait être soumis ne dépassait pas 1,0 kV. Au-delà de cette valeur, on observe la formation de trous dans le verre attribuée au claquage diélectrique du matériau à la température de travail.

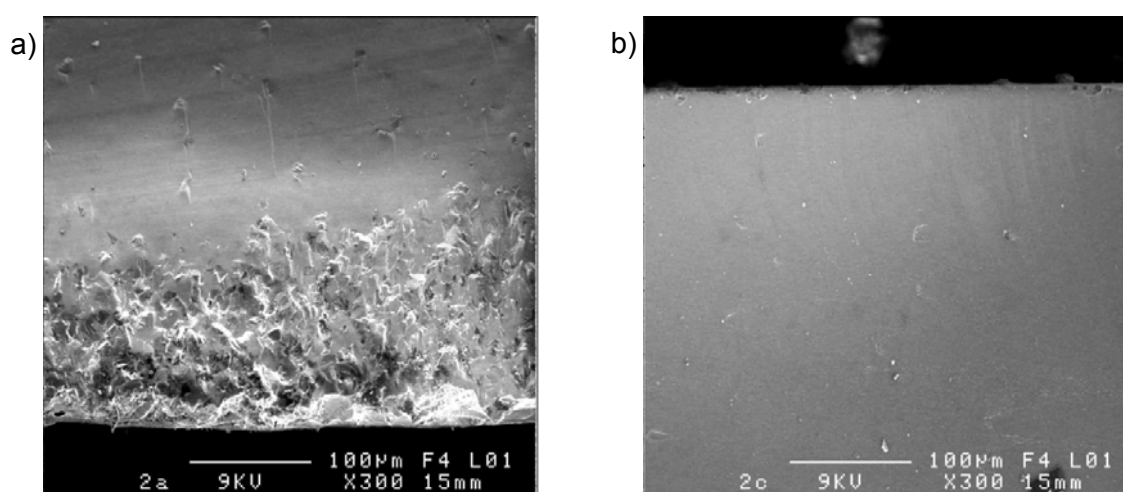


Figure IV.26. : Images MEB de la surface anodique (a) et cathodique (b) d'un verre 2SG-1%Cd recuit pendant 8 h à 410°C sous 1,0 kV

Comme le montrent les images IV.26 a) et b) obtenues par MEB, une cristallisation surfacique est observée au niveau de la surface anodique en plus de la cristallisation volumique classique obtenue par traitement thermique isotherme. Cependant, aucun signe d'orientation préférentielle de la cristallisation n'est visible. Parallèlement, l'enregistrement des franges de Maker pour cet échantillon comparativement à celui d'un échantillon recuit dans les mêmes conditions sans champ électrique ne montre pas d'augmentation de l'efficacité de la GSH dans les vitrocéramiques obtenues par céramisation sous champ électrique (figure IV.27.). Une légère baisse de l'intensité du signal SH est même observée.

La légère baisse de l'intensité du signal SH dans la vitrocéramique peut être attribuée à une baisse de la transmission de cet échantillon associée à la cristallisation surfacique supplémentaire. Dans ces conditions, il apparaît que l'application d'un champ électrique durant le processus de céramisation et par conséquent la cristallisation surfacique n'a pas d'influence sur la GSH dans les vitrocéramiques.

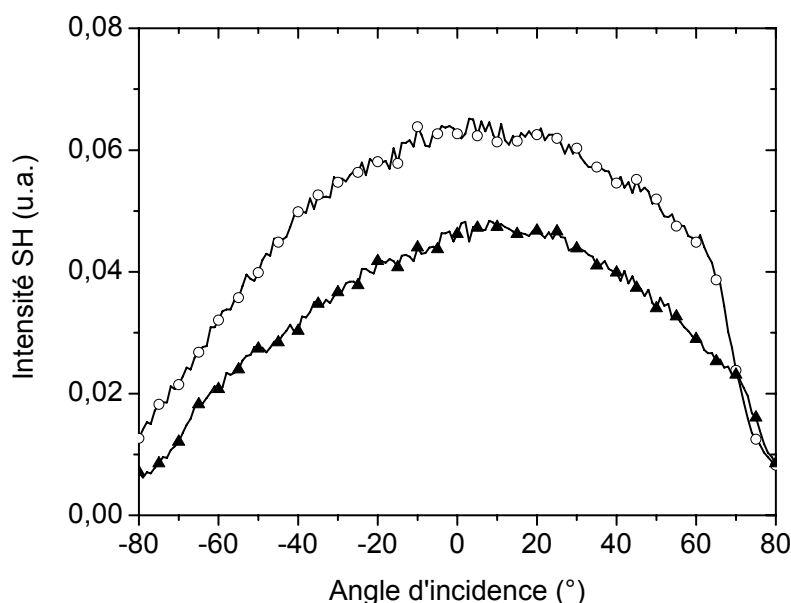


Figure IV.27. : Enregistrement des franges de Maker pour un verre 2SG-1Cd recuit pendant 8 h à 410°C sous 0 kV (○) et sous 1,0 kV (▲)

Finalement, la question de la présence réelle du champ électrique extérieur dans le volume du matériau et durant tout le recuit peut se poser. En effet, il est possible que le champ électrique extérieur soit écranté rapidement du fait de la création d'une zone déplétée en ions Na^+ sous la surface anodique comme dans le cas de la polarisation thermique du verre 2SG-10%Sb. Cette hypothèse a déjà été évoquée lors de la céramisation sous champ électrique du verre $40\text{PbO}-25\text{TiO}_2-10\text{Al}_2\text{O}_3-25\text{SiO}_2$, dans lequel une légère amélioration de l'efficacité de la GSH - attribuée à une orientation préférentielle de la cristallisation -, a pu être observée jusqu'à environ 100 μm sous la surface anodique mais n'a pas pu être décelée dans le volume de l'échantillon [19].

2.2. Cristallisation sous laser

2.2.1. Introduction

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'application d'un champ électrique statique lors de la céramisation favorisait la cristallisation de la surface anodique de l'échantillon. Cependant il n'est pas apparu que l'efficacité de la GSH était améliorée par cette technique. Nous avons choisi d'appliquer un champ électrique provenant d'une onde électromagnétique. Dans la zone de transparence du verre, le champ électrique ne peut pas être écranté et doit être présent dans tout le volume du matériau tout au long du processus

de céramisation. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Messieurs Vallet et Brunel du laboratoire PALMS de l'Université de Rennes 1.

2.2.2. Conditions expérimentales

L'échantillon de verre 2SG-1%Cd non recuit se présentant sous la forme d'un disque à faces parallèles et de 1 mm d'épaisseur est placé dans un four tubulaire en position vertical. Il est chauffé à l'air à 360°C et est alors soumis à une onde électromagnétique continue et polarisée de longueur d'onde $\lambda = 810$ nm d'une puissance de 0,5 W. Le coefficient d'absorption du verre 2SG-1%Cd est à cette longueur d'onde et à température ambiante égale à $0,134 \text{ cm}^{-1}$. Le faisceau est focalisé sur la face d'entrée de l'échantillon sur une surface d'environ $0,5 \times 0,5$ mm. Dans ces conditions, l'intensité du champ appliqué est de $0,15 \times 10^6 \text{ V/m}$. Le montage expérimental est schématisé dans la figure IV.28..

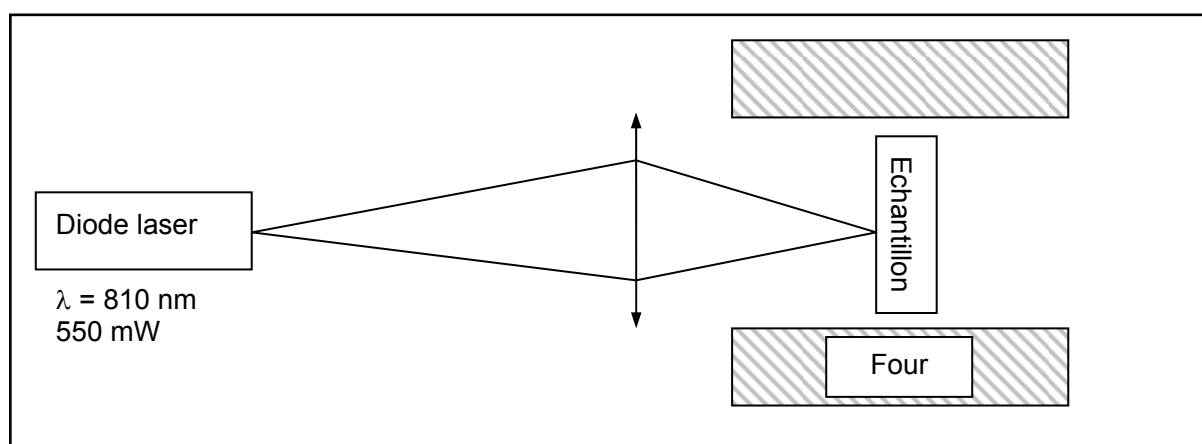


Figure IV.28. : Schéma du montage de cristallisation sous champ électrique optique

2.2.3. Résultats

2.2.3.1. Mécanisme de la cristallisation

Il apparaît clairement que l'irradiation de l'échantillon par une source laser accélère le processus de céramisation. En effet, on observe sa cristallisation dans une zone d'environ 1 mm de diamètre centrée autour du point de focalisation du laser, elle disparaît progressivement au fur et à mesure qu'on s'éloigne de ce point jusqu'à ce qu'elle devienne inexistante à environ 5 mm du point focal. Ce phénomène peut être expliqué comme le résultat d'un effet thermique dont l'absorption électronique serait à l'origine. En effet, lorsqu'on chauffe le matériau, l'agitation thermique favorise la transition de la bande de valence à la bande de conduction. Nous avons donc mesuré la transmission du verre 2SG-1%Cd en fonction de la température afin d'évaluer le coefficient d'absorption de l'échantillon en fonction de la température. Pour y parvenir, nous avons mesuré la puissance du faisceau

laser à l'entrée et à la sortie de l'échantillon en fonction de sa température. Les résultats des mesures de transmission en fonction de la température sont donnés dans la figure IV.29..

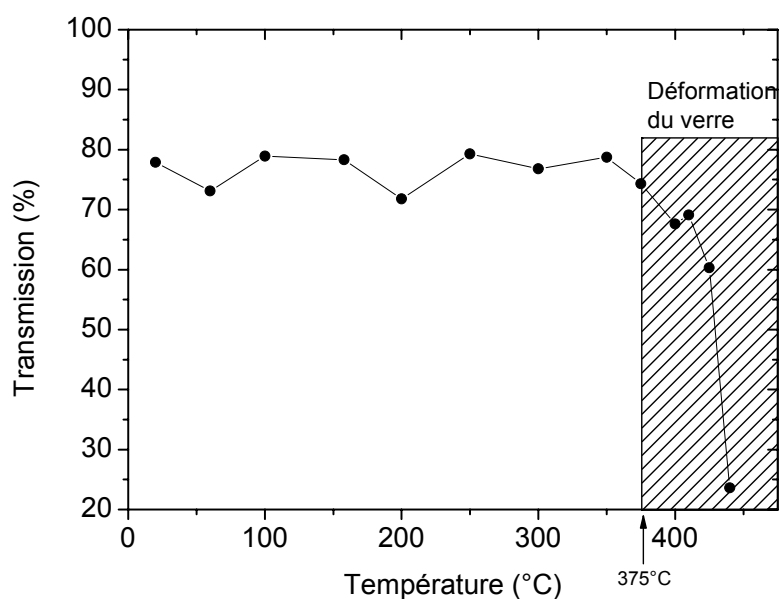


Figure IV.29. : Transmission optique du verre 2SG-1%Cd à $\lambda = 810$ nm en fonction de la température

Il apparaît que le verre reste transparent à la longueur d'onde de la source laser à la température de travail (360°C). Il est cependant probable que le matériau, malgré son faible coefficient d'absorption à cette température, absorbe une partie de l'énergie lumineuse. Ceci provoquerait alors un échauffement local du matériau responsable de l'accélération du processus de céramisation.

2.2.3.2. Nature de la phase cristallisée

Une observation MEB de la zone cristallisée laisse apparaître la présence de cristaux de forme différente de ceux précipités par traitement thermique classique (figure IV.30 a)). Des cristaux précipitent en effet sous forme d'aiguilles d'environ 1 μm de longueur et 0,2 μm d'épaisseur.

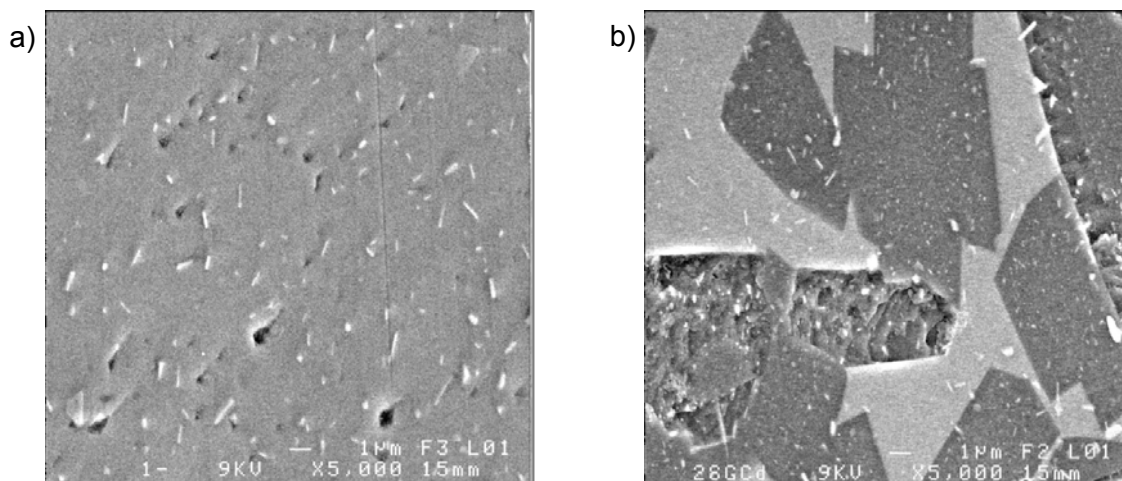


Figure IV.30. : Images MEB d'un verre 2SG-10% recuit 9 h (a) et 24 h (b) à 360°C sous un irradiation laser

Une analyse EDS des cristaux présents dans le verre recuit neuf heures (figure IV.30. a)) montre que la principale phase cristallisée n'est pas la phase β -GeS₂ mais une phase riche en cadmium dont la composition est proche de la composition Cd₄GeS₆. Pour un temps de recuit de 24 h (figure IV.30.b)), une phase de composition proche de la phase β -GeS₂ précipite sous forme de polycristaux avec une taille de l'ordre d'une dizaine de micromètres (zones foncées). L'irradiation du verre 2SG-1%Cd durant le processus de céramisation par un faisceau laser entraîne donc préférentiellement la cristallisation d'une phase riche en cadmium dans un premier temps, cette cristallisation est obtenue avec un temps et une température de recuit beaucoup plus faible que lors de la céramisation isotherme du verre 2SG-1%Cd. Il est vraisemblable que l'origine de cette cristallisation soit thermique et qu'aucune direction préférentielle de la cristallisation ne soit imposée par le champ électrique extérieur. Des mesures de l'intensité du signal SH sont actuellement en cours afin d'évaluer l'effet de la cristallisation de la phase riche en cadmium sur les propriétés optiques non linéaires d'ordre deux de nos matériaux.

Lors de cette étude, nous avons pu montrer qu'il était possible de contrôler la distribution spatiale de la cristallisation. Récemment, un processus similaire de cristallisation sous irradiation laser a été étudié dans les verres d'oxydes à la longueur d'onde de 1064 nm [20,21]. Ce processus est également basé sur un effet thermique reposant sur l'absorption électronique à cette longueur d'onde des atomes de samarium présents dans le verre. La cristallisation du composé BBO sous forme de lignes de cinq micromètres d'épaisseur a ainsi été montrée [22]. Optimisée, cette technique pourrait alors permettre d'inscrire des réseaux optiques non linéaires complexes dans les verres de chalcogénures.

CONCLUSION

Des vitrocéramiques à base de chalcogénures ont été obtenues après un recuit isotherme du verre de base $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{11}\text{S}_{65}\text{Cd}_1$. Le processus de céramisation utilisé a conduit à la cristallisation de ce verre par la précipitation volumique et homogène de particules d'une taille de quelques micromètres. Malgré une thermodynamique défavorable et contrairement à nos attentes, le composé GeS_2 cristallise dans le verre par diffusion des espèces chimiques dans un système non centrosymétrique.

La création de propriétés optiques non linéaires du second ordre avait déjà été montrée dans un verre de chalcogénures partiellement cristallisé par Pruneri *et al.* [23]. Cependant nous avons observé ici pour la première fois un phénomène de génération de second harmonique dans des vitrocéramiques à base de chalcogénures. Il a été attribué à la présence de cristaux $\beta\text{-GeS}_2$ dispersés dans la matrice vitreuse avec une orientation aléatoire. Contrairement au phénomène observé dans les verres de sulfures après un traitement de polarisation thermique, la génération de second harmonique est un phénomène permanent dans les vitrocéramiques car elle est induite par la présence de particules non centrosymétriques. Cependant, son efficacité reste plus faible dans ces matériaux que dans les verres de chalcogénures, notamment du fait des pertes de l'intensité des signaux de pompe et de second harmonique par diffusion aux interfaces verre-cristal. Des études complémentaires seraient alors nécessaires afin de minimiser ces pertes, par exemple soit en précipitant des particules de taille nanométrique, soit en diminuant l'écart entre l'indice de réfraction du verre et du cristal.

Enfin, l'effet de l'application d'un champ électrique extérieur durant le processus de céramisation a été étudié afin d'orienter la cristallisation et ainsi d'améliorer l'efficacité de la génération de second harmonique. Cette technique semble cependant inadaptée et n'a pas permis d'augmenter le rendement de conversion de l'onde fondamentale dans une vitrocéramique recuite sous champ électrique statique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y.H. Kao, Y. Hu, H. Zheng, J.D. Mackenzie, K. Perry, G. Bourhill, J.W. Perry, J. Non Cryst. Solids 167 (1994) 247
- [2] X. Zhang, H. Ma, J. Lucas, J. Non Cryst. Solids 337 (2004) 130
- [3] M. Huang, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 47 (1993) 9464
- [4] Y. Yamamoto, H. Nasu, T. Hashimoto, K. Kamiya, J. Non Cryst. Solids 281 (2001) 198
- [5] S. Barnier, M. Guittard, C. Julien, Mater. Sci. Eng. B 7 (1990) 209
- [6] X. Wang, S. Gu, J. Yu, X. Zhao, H. Tao, Mater. Chem. Phys. 83 (2004) 284
- [7] J. Le Person, V. Nazabal, J.L. Adam, Solid State Sci. 7 (2005) 303
- [8] S. Hendy, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1171
- [9] J.C. Phillips, Phys. Rev. B 30 (1984) 6195
- [10] N. Rysava, L. Tichy, C. Barta, Thermochim. Acta, 93 (1985) 255
- [11] Z. Cernosek, E ; Cernoskova, L. Benes, J. Mol. Struct. 435 (1997) 193
- [12] W.H. Zachariasen, J. Chem. Phys. 4 (1936) 618
- [13] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, Acta Cryst. C 51 (1995) 1966
- [14] S.K. Kurtz, T.T. Perry, J. Appl. Phys. 39 (1968) 3798
- [15] A. Bubenzer, R. Nitsche, J. Appl. Cryst. 11 (1978) 152
- [16] M. Baudrier-Raybaud, R. Haïdar, Ph. Kupecek, Ph. Lemasson, E. Rosencher, Nature 432 (2004) 374
- [17] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P.S. Pershan, Phys. Rev 127 (1962) 1918
- [18] R. Keding, C. Rüssel, J. Non Cryst. Solids 219 (1997) 136
- [19] J.J. Shyu, Y.H. Chen, J. Mater. Sci. 39 (2004) 159
- [20] R. Sato, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, J. Non Cryst. Solids 289 (2001) 228
- [21] T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, R. Sato, T. Komatsu, Opt. Mater. (2002) 27
- [22] T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2796
- [23] V. Pruneri, P.G. Kazansky, D. Hewak, J. Wang, H. Takebe, D.N. Payne, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 155

CONCLUSION GENERALE

Cette étude avait pour objectif de caractériser le phénomène de génération de second harmonique dans les verres à base de chalcogénures soumis à un traitement de polarisation thermique afin d'en étudier l'origine. Nous avons également pour objectif de créer une susceptibilité non linéaire d'ordre deux permanente dans ces matériaux et d'optimiser les conditions expérimentales de la polarisation afin d'augmenter considérablement la valeur de cette susceptibilité. Nos objectifs étant ainsi fixés, il nous a tout d'abord fallu trouver le matériau adéquat pouvant prétendre à de telles conditions.

Notre choix s'est tout d'abord porté sur les verres de chalco-halogénures du fait de leur transparence accrue dans le domaine visible. Afin d'augmenter au maximum la valeur de la susceptibilité non linéaire, nous avons choisi de synthétiser des verres contenant un halogénure très polarisable : l'iodure de césium. Ainsi, un domaine vitreux relativement large a pu être mis en évidence dans le système $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$. Quoique présentant une légère sensibilité à l'humidité, la majorité des compositions vitreuses sont stables thermiquement et ne présentent aucun signe de dévitrification plus de deux ans après leur synthèse. Après la caractérisation physico-chimique de ces nouveaux verres, une analyse structurale approfondie par spectroscopie de diffusion Raman a été réalisée sur les compositions vitreuses les plus stables. Cette étude nous a permis de mettre en évidence un affaiblissement de la dimensionnalité du réseau avec l'introduction d'une quantité croissante d'iodure de césium. Cet affaiblissement est associé à la présence d'anions non pontants I^- au détriment d'atomes de soufre pontants. Cette étude structurale nous a également montré que l'iode se liait préférentiellement aux atomes d'indium pour former des entités tétraédriques $[\text{InS}_{4-x}\text{I}_x]$ plutôt que des entités $[\text{GeS}_{4-x}\text{I}_x]$.

Un phénomène de génération de second harmonique a pu être mis en évidence dans ces matériaux après un traitement de polarisation thermique. Nous avons proposé d'expliquer l'origine de ce phénomène par la migration des ions Cs^+ vers la cathode sous l'effet du champ électrique extérieur, laissant une région négativement chargée sous l'anode. Différents comportements ont pu être observés selon la composition chimique du verre polarisé et nous avons supposé que l'épaisseur de la région non linéaire pouvait s'étendre sur quelques dizaines de micromètres ou dans un volume important de l'échantillon suivant la composition. Ces différences de comportement pourraient être attribuées à la différence de dimensionnalité du réseau ainsi qu'à la concentration en porteurs de charge dans les différents verres étudiés. Cependant, la non linéarité disparaît dans ces matériaux moins de vingt-quatre heures après le traitement de polarisation thermique vraisemblablement à cause de leur conductivité ionique et électronique, ainsi qu'à l'aspect ouvert de la structure.

Devant la relaxation du phénomène de génération de second harmonique dans les verres de chalcogénures, notre choix de matériau s'est ensuite porté sur des verres présentant une structure essentiellement tridimensionnelle et fortement covalente. Les caractéristiques physico-chimiques et structurales de cinq compositions des systèmes Ge-(Ga,Sb)-S ont ainsi été étudiées.

L'optimisation des conditions expérimentales du traitement de polarisation thermique a conduit à une augmentation considérable de la stabilité de la non linéarité induite dans les verres de chalcogénures. Des susceptibilités non linéaires supérieures à 1 pm/V créées dans une région située sous la surface anodique ont pu être mise en évidence dans toutes les compositions étudiées et leur profil spatial a pu être déterminé. La technique de caractérisation des franges de Maker nous a permis d'accéder à la valeur des susceptibilités non linéaires d'ordre deux pour les compositions $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ et $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ respectivement égales à 4,4 et 8 pm/V. Cette dernière valeur est à ce jour la valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux la plus élevée jamais mesurée dans un verre massif ayant subi une polarisation thermique.

Différents mécanismes ont été proposés afin d'expliquer la création d'une région non linéaire dans les verres de sulfures : dans le cas des verres $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ et $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{S}_{70}$, on suppose que le phénomène repose essentiellement sur la formation de défauts chargés, alors qu'il repose vraisemblablement sur la migration des ions Na^+ , clairement démontrée par une analyse SIMS, dans le cas du verre $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$. Contrairement aux verres de chalcogénures, il apparaît que ces différences de comportement ne peuvent a priori pas être attribuées à la structure de chacune de ces compositions, caractérisée par spectroscopie de diffusion Raman, mais plutôt à leur conductivité électronique. Finalement, la faisabilité du fibrage du verre $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ ayant été démontrée dans ce manuscrit, nous avons pu montrer que l'utilisation de ce verre pouvait parfaitement être envisagée pour l'élaboration de dispositifs optiques fibrés.

L'aspect transitoire du phénomène de génération de second harmonique dans les verres de chalcogénures nous a également conduit à élargir notre étude des propriétés non linéaires d'ordre deux dans les matériaux vitreux à un nouveau type de matériau : les vitrocéramiques à base de chalcogénures. En effet, la non linéarité d'ordre deux générée par les particules non centrosymétriques dispersées dans la matrice vitreuse est par conséquent obligatoirement permanente. L'optimisation de la synthèse des matériaux a constitué une part importante de cette étude dans le but de conserver le meilleur compromis entre la transparence de ces nouveaux matériaux et leurs propriétés optiques non linéaires d'ordre deux. Contrairement à nos attentes et malgré une thermodynamique défavorable, le

composé β -GeS₂ cristallise dans la matrice vitreuse sous forme de monocristaux d'une taille de l'ordre de cinq micromètres. Le processus est basé sur la diffusion des espèces chimiques, rendue possible grâce à la diminution de la viscosité aux températures de céramisation.

Une génération de second harmonique a été mise en évidence dans ces vitrocéramiques et par conséquent nous avons pu montrer le caractère non linéaire du composé β -GeS₂. L'augmentation de l'efficacité de la conversion de l'onde fondamentale en onde de second harmonique avec la densification des particules dans les vitrocéramiques a été clairement démontrée. Cependant, il apparaît que le rendement de la génération de second harmonique, même sous-estimée du fait des phénomènes de diffusion aux interfaces verre-cristal, est plus faible dans ces vitrocéramiques que dans les verres de sulfures polarisés thermiquement. Des essais d'orientation de la cristallisation sous l'effet d'un champ électrique extérieur ont été réalisés dans le but d'augmenter l'efficacité du phénomène non linéaire.